UNIVERSITY OF VIRGINIA LIBRARY
X002457924
Digitized by Google

LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF VIRGINIA

BARKSDALE
LIBRARY OF CHEMISTRY

Endowed by
Mrs. Hamilton MacFarland Barksdale
and by University of Virginia
Alumni of Delaware and
Friends in Memory
of
Hamilton MacFarland Barksdale, C. E.
Class '83

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.	*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LV.	Band LXXXXII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845.

Digitized by Google

Justus Liebig's annalen der Chemie

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

UNIVERSITY OF VIRGINIA GENERAL LIBRARY 1819

Band LV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845.

Digitized by Google

QD
1
.L7
364093
v.55-56
1845

S

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des LV Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Zimmtsäure und Benzoësäure, von Dr. John Stenhouse 1

Die Verbindungen des Stärkmehls mit Schwefelsäure; von Dr. H. Fehling 13

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff; von Paul Thenard 27

Ueber die harnsauren Sedimente; von W. Heintz 45

Ueber die flüchtigen Säuren im Käse; von P. Iljenko und N. Laskowski 78

Digitized by Google

Seite

Ueber die Veränderungen des Morphins durch Schwefelsäure; von A. E. Arppe 96

Notiz über den Farbstoff der Cocchenille; von Demselben . . . 101

Ueber die Constitution des Bebeerins; von Douglas Maclagan und Thomas Tilley 105

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der basich-phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, und die durch dieses Salz vermittelten Methoden, Magnesia und Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen, nebst einer Bemerkung über die Zusammensetzung des krystallisirten phosphorsauren Natrons; von Dr. R. Fresenius 109

Ueber das Vorkommen von Phosphorit in Estremadura; von Dr. Charles Daubeny und Capit. Widdrington 116

Zweites Heft.

Ueber die Bezoarsäure; von F. Merklein und F. Wöhler . . . 129

Chemisch-physiologische Untersuchungen über die Flechten; von Dr. G. Schnedermann und Dr. W. Knop (Fortsetzung) . . . 144

Ueber die Siedepunkte einiger isomerer Verbindungen, und über Siedepunktsregelmäfsigkeiten überhaupt; von Hermann Kopp . . 166

Ueber eine sichere Reaction auf Benzol; von Dr. A. W. Hofmann 200

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür; von M. Peyrone, Med. Dr. (Zweite Abhandlung) 205

Ueber die Einwirkung von Bleichkalk auf Blei- und Kupfersalze; von Walter Crum 213

Digitized by Google

Seite
Empfindliches Prüfungsmittel auf Mangan; von Demselben . . . 219
Ueber die Art, in welcher Baumwolle sich mit Farbstoffen verbindet; von Demselben 220
Analyse des Biliner Sauerbrunnens (Josephsquelle); von Joseph Redtenbacher 228
Ueber die Präcipitation verschiedener organischer und unorganischer Stoffe durch thierische Kohle; von Fr. Weppen 241
Analyse des Schwefelwassers zu Weilbach; v. C. Amsler, stud. med. 246
Ueber die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs; von Dr. H. Fehling 249

Drittes Heft.

Ueber Alloxan, Alloxansäure und einige neue Zersetzungsproducte der Harnsäure; von Adolph Schlieper 251
Ueber den Zusammenhang zwischen Senföl und Knoblauchöl; von Theodor Wertheim 297
Ueber die Wirkung des Jods auf xanthogensaures Kali; von Prof. W. C. Zeise in Kopenhagen 304
Ueber die flüchtigen Säuren in der Angelica officinalis; von H. Meyer aus Bremervörde und D. Zenner aus Lichtenfels 317
Untersuchung der flüchtigen Säuren in Viburnum Opulus; von Leopold v. Moro 330
Ueber das Atomgewicht des Siliciums; von Paul Einbrodt . . . 332

	Seite
Analyse eines künstlichen Silicates; von Leopold v. Moro . . .	354
Ueber die Zusammensetzung des Hercinites; von Bernard Quadrat	357
Ueber die Koprolithen von Macropoma Mantellii (Agassiz), über fossile Haifischzähne, sowie über den Plänerkalk v. Bilin; v. Demselben	360
Ueber Gasentwickelungen in Süfswasserquellen in der Umgegend von Göttingen; von L. Schwendler	364
Ueber die Bildung von Chloral direct aus der Stärke; von Wöhler	369

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LV. Bandes erstes Heft.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure und Benzoësäure;

von Dr. *John Stenhouse.*

Im Jahre 1841 theilte ich im »Philosophical Magazine« eine kurze Abhandlung über die Einwirkung von Bleihyperoxyd auf »Zimmtsäure« mit, worin ich beiläufig erwähnte, dafs Zimmtsäure durch Kochen mit einer Chlorkalklösung in Benzoësäure und ein Oel umgewandelt werde, welches letztere jedoch nicht Bittermandelöl sey, indem es sich davon sowohl in Geschmack als Geruch durchaus verschieden zeige. Die ungemein geringe Quantität, welche mir damals von diesem Oel zu Gebote stand, verhinderte mich an einer näheren Untersuchung. Spätere Zweifel über die Identität der hierbei auftretenden Säure mit der Benzoësäure veranlafsten mich, vor etwa sechs Monaten, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen. Während ich damit beschäftigt war, wurde ich durch folgende Stelle in Dr. Hofmann's Abhandlung *) über Chloranil überrascht : »Weder Phloridzin noch Phloretin verwandeln sich in Chloranil, eben so wenig Cumarin und Zimmtsäure. Die drei erstgenannten Substanzen liefern bei der Einwirkung des chlorsauren Kalis gelbe harzartige, in

*) Diese Annal. Bd. LII S. 65.

Digitized by Google

Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Stoffe; die Zimmtsäure verwandelt sich in ein farbloses Oel, auf welches ich in einer anderen Abhandlung zurückkommen werde.

Beim Durchlesen dieser Stelle kam mir augenblicklich der Gedanke, dafs Dr. Hofmann auf einem verschiedenen Wege dasselbe Oel erhalten habe, welches ich eben als Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Zimmtsäure erwähnte und eine Wiederholung seines Versuchs bestätigte mir bald diese Vermuthung.

Bevor ich jedoch zu der Auseinandersetzung meiner Versuche übergehe, führe ich die Methode an, nach welcher ich mir die Zimmtsäure bereitete; eine Methode, die sich sowohl durch Einfachheit als Wohlfeilheit vor andern empfehlen dürfte.

Bereitung der Zimmtsäure. — Flüssiger Storax wurde zwei Tage lang mit einer sehr starken Lauge von kaustischem Natron gekocht, die alkalische Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer beträchtlichen Menge Wassers verdünnt, wodurch der gröfste Theil des in Lösung gehaltenen Harzes gefällt wurde und sodann mit Salzsäure im Ueberschufs versetzt. Die Zimmtsäure scheidet sich hiebei, mit einer bedeutenden Menge Harz gemischt, ab und wird durch wiederholte Krystallisation aus Wasser gereinigt. Neutralisirt man die alkalische Flüssigkeit noch heifs mit der Salzsäure, so backt das sich ausscheidende Harz in grofsen Massen zusammen, welche die Zimmtsäure umschliefsen und von denen sie nur schwierig mittelst Wasser getrennt werden kann. Das Harz, welches der ersten Zersetzung entgangen ist, kann wiederholt demselben Processe unterworfen werden, so lange es noch Zimmtsäure liefert.

Gewöhnlich bereitet man sich die Zimmtsäure mittelst einer alkoholischen Kalilösung aus Perubalsam; dieser ist jedoch sehr schwer zu zersetzen, giebt keine so reichliche Ausbeute und ist mehr als doppelt so theuer als der flüssige Storax, welcher daher eine bei weitem wohlfeilere Quelle für diese Säure abgiebt.

Digitized by Google

Einwirkung von Chlorkalk auf Zimmtsäure. — Unterwirft man Zimmtsäure mit einer gesättigten Chlorkalklösung der Destillation, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, indem Kohlensäure entweicht und eine Quantität Oel mit etwas Säure und Wasser in die Vorlage übergeht.

Dieses Oel ist schwerer als Wasser und hat einen sehr eigenthümlichen Geruch, der an Bittermandeöl und Spiraeaöl erinnert, obgleich er keinem von beiden durchaus gleich ist. Der Geschmack ist scharf und brennend, ziemlich wie Kresse.

Zur Entfernung anhängender Säure wurde das Oel zuerst mit Wasser gewaschen und dann über Stückchen gebrannten Kalks und Chlorcalcium einige Tage stehen gelassen, um es gänzlich frei von Salzsäure und Feuchtigkeit zu erhalten. Beim Abgiefsen reagirt das Oel stark alkalisch. Es wurde nun sehr vorsichtig destillirt; die ersten Tropfen, welche überkamen, waren farblos und neutral, allein die folgenden Antheile wurden immer mehr und mehr sauer, und die letzte Quantität in so hohem Grade, dafs sie Dämpfe von Salzsäure ausstiefs; das Oel hatte hierbei eine tief gelbe Farbe angenommen. Ich habe diesen Versuch mehrmals wiederholt, allein immer mit demselben Erfolg. Das Oel gleicht in dieser Hinsicht Chlorbenzin, welches gleichfalls ohne Zersetzung nicht destillirt werden kann.

Dieses Verhalten veranlafste mich, das Oel mehreremal mit Wasser zu destilliren, wodurch ich es farblos und ganz neutral, sowie frei von einer Quantität Harz, das sich leicht bei demselben bildet, erhalten konnte; nach Entfernung des anhängenden Wassers wurde es einige Wochen lang über Schwefelsäure im luftleeren Raum stehen gelassen, um es völlig zu trocknen.

Beim Erhitzen fängt dieses Oel leicht Feuer und brennt mit grüner Flamme unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen. Kaustisches Kali zerlegt es theilweise in der Hitze unter Bildung von Chlorkalium. Starke Salpetersäure greift es in der Wärme lebhaft an, es entwickelt sich reichlich Stickoxydgas und beim

Erkalten sieht man das Oel in eine krystallinische Masse umgewandelt. Der hierbei entstehende Körper ist eine stickstoffhaltige, leicht krystallisirbare Säure, sehr löslich im Wasser und Alkohol, und mit Alkalien Salze bildend, deren Lösung weder Kalk- noch Silbersalze fällt.

Ich habe das Oel von verschiedenen Darstellungen wiederholt analysirt, und glaube es nach den erhaltenen Zahlen für einen Kohlenwasserstoff halten zu müssen, in welchem mehr oder weniger Wasserstoff durch Chlor substituirt ist. Sein Atomgewicht konnte ich direct nicht bestimmen, da es ein indifferenter Körper ist, ich hoffe jedoch durch die mittelst Salpetersäure daraus gebildete Säure näheren Aufschlufs hierüber zu erhalten. Ich bin gerade mit dem Studium dieses Körpers beschäftigt und hoffe die Resultate desselben in Kurzem mittheilen zu können.

Die Bildung dieses gechlorten Oels durch Behandlung von Zimmtsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, wurde bereits oben erwähnt, ich füge hier noch bei, dafs es sich gleichfalls bildet, wenn man Chlorgas durch eine heifse wässerige Lösung von Zimmtsäure leitet, so dafs es darnach auf drei verschiedene Weisen gewonnen werden kann. Die Entstehung desselben kann als ein ausgezeichnetes Reagens auf Zimmtsäure empfohlen werden.

Salicin oder Phloridzin mit Chlorkalk behandelt, liefern kohlensauren Kalk und harzige Substanzen an Kalk gebunden; allein weder Chloranil, noch sonst irgend ein öliger oder krystallinischer Körper tritt hierbei auf.

Untersuchung der Säuren, die sich durch Einwirkung von Chlorkalk auf Zimmtsäure und Benzoësäure bilden. — Nachdem die Mischung von Chlorkalklösung und Zimmtsäure aufhörte, eine beträchtlichere Menge Oel zu liefern, wurde sie in einem Kolben mit einem neuen Zusatz von Chlorkalklösung noch so lange erhitzt, bis jede Spur einer Oelbildung aufgehört hatte, um die vollständige Zersetzung der Zimmtsäure zu sichern. Es bildete sich hierbei allmälig ein Absatz von kohlensaurem Kalk und an

Kalk gebundenem Harz. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt das Kalksalz einer krystallisirbaren organischen Säure in Auflösung, liefert jedoch beim Abdampfen keine deutlichen Krystalle, sondern nur durchscheinende Häutchen an der Oberfläche der Flüssigkeit. Das Salz wurde mit Salzsäure im Ueberschufs versetzt, bis zur Entfernung des freien Chlors (von Chlorkalk herrührend) erwärmt und die beim Erkalten sich in weifsen Flocken ausscheidende Säure gesammelt. Durch Waschen mit kaltem Wasser befreit man sie von anhängender Salzsäure, und durch wiederholte Krystallisation wird sie leicht rein, zumal frei von etwas beigemischtem Harz erhalten.

Wird diese Säure mit einer Quantität Wasser erhitzt, die für ihre vollständige Lösung nicht ausreicht, so schmilzt sie zu einer öligen Flüssigkeit, worin sie mit der Zimmtsäure übereinkommt, sich aber von der Benzoësäure unterscheidet. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig löslich; ziemlich jedoch in heifsem, namentlich wenn sie eine Zeitlang damit gekocht wird. Sie ist in Wasser weit weniger löslich als Benzoësäure, indessen halten die Mutterlaugen immer eine ziemlich beträchtliche Quantität in Auflösung zurück. In Alkohol und Aether ist die Säure sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt; beim freiwilligen Verdunsten scheidet sie sich in kleinen, sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln ab. Ihr Geruch ist im unreinen Zustand unangenehm, dem des Naphtalins etwas ähnlich, verschwindet jedoch bei der reinen Säure gänzlich. Ihr Geschmack ist scharf und bitter; sie afficirt die Respirationswerkzeuge ähnlich wie die Benzoësäure. Gelinde erhitzt schmilzt sie und sublimirt in Krystallen; beim stärkeren Erhitzen fängt sie Feuer und brennt mit grünlicher Flamme und viel Rauch. Diefs liefs mich auf einen Chlorgehalt schliefsen, wefshalb ich eine kleine Menge mit Kali neutralisirte, abdampfte und glühte, den Rückstand in Salpetersäure löste und diese

Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzte, wodurch ein reichlicher weifser Niederschlag von Chlorsilber entstand.

Die Säure selbst bewirkt keine Fällung in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, jedoch, wenn neutralisirt mit Alkali, entsteht ein flockiger weifser Niederschlag, welcher in siedendem Wasser ziemlich löslich ist, obgleich weit weniger als benzoësaures Silberoxyd. Es ist mir übrigens nicht gelungen, dieses Silbersalz in Krystallen zu erhalten. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt die Lösung der Säure nicht, allein Bleiessig verursacht darin einen ziemlich dichten Niederschlag.

Verschiedene Mengen der gereinigten Säure von verschiedenen Darstellungen wurden bei 100° getrocknet, analysirt und dabei die nachstehenden Resultate erhalten, aus welchen zur Evidenz hervorgeht, dafs die Zimmtsäure durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk in das erwähnte Oel und Benzoësäure umgewandelt wird, welch' letztere alsdann durch weitere Einwirkung von Chlor in eine Reihe von Säuren übergeht, wovon mehr oder weniger Wasserstoff des Radicals durch Chlor vertreten ist.

Ich gebe hier zuerst die in meinen Analysen gefundenen Zahlen und lasse dann die berechnete Zusammensetzung der Benzoësäure, sowie derjenigen Säuren folgen, in welchem 1, 2 und 3 Aeq. Wasserstoff des Benzoyls durch die entsprechende Menge Chlor vertreten sind.

I. Säure der ersten Darstellung: 0,2011 Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5085 CO_2 und 0,0905 HO.

II. Säure der zweiten Darstellung. — a) 0,2455 gaben 0,573 CO_2 und 0,095 HO. b) 0,2332 gaben 0,086 Cl Ag = 0,02121 Cl.

III. Säure von der dritten Bereitung bei längerer Einwirkung des Chlorkalks. — 0,2495 gaben 0,471 CO_2 und 0,067 HO.

IV. Säure, welche noch länger als Nro. III. behandelt war. — a) 0,3292 gaben 0,5423 CO_2 und 0,0667 HO. b) 0,2892 gaben 0,477 CO_2 und 0,062 HO.

V. Silbersalz einer ziemlich so lange als Nro. IV. behandelten Säure. — a) 0,393 gaben 0,449 CO_2 und 0,064 HO. — b) 0,5025 gaben 0,268 Cl Ag entsprechend 0,21682 Silberoxyd.

Diesen Zahlen entsprechen die folgenden procentischen Werthe:

	I.		II. a. u. b.		III.		IV. a.		V. b.
C	68,96	—	63,65	—	51,48	—	44,91	—	44,98
H	4,99	—	4,29	—	2,98	—	2,28	—	2,38
Cl	0,00	—	9,09	—	45,54	—	52,81	—	52,64
O	26,05	—	22,97						
	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00.

V. Silbersalz mit 1 Acq. Chlor:

C	31,16
H	1,80
AgO	43,14
Cl + O	23,90
	100,00.

Die Formeln der Benzoësäure, sowie der ersten, zweiten und dritten gechlorten Säuren, verlangen die nachstehende procentische Zusammensetzung.

1. *Benzoësäure* = C_{14} H_5 O_3, HO:

14 C	1050	—	68,85
6 H	75	—	4,91
4 O	400	—	26,24
	1525	—	100,00.

2. *Säure mit 1 Aeq. Chlor* (acide chlorobenzoasique) = $C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} O_3$, HO:

14 C	1050,0	—	53,70
5 H	62,5	—	3,19
1 Cl	442,6	—	22,63
4 O	400,0	—	20,48
	1955,1	—	100,00.

Digitized by Google

3. *Säure mit 2 Aeq. Chlor*, (acide chlorbenzoësique) = $C_{14} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_3, HO$:

14 C	1050	—	44,02
4 H	50	—	2,09
2 Cl	885,2	—	37,01
4 O	400	—	16,88
	2385,2	—	100,00.

4. *Säure mit 3 Aeq. Chlor* (acide chlorobenzoisique) = $C_{14} \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_3, HO$:

14 C	1050,0	—	37,29
3 H	37,5	—	1,33
3 Cl	1327,8	—	47,16
4 O	400,0	—	14,22
	2815,3	—	100,00.

Die Formeln der Silbersalze mit 1 und 2 Aeq. Chlor verlangen in 100 Theilen :

a. $C_{14} \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3, AgO$.			b. $C_{14} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_3, AgO$.		
14 C	1050	31,87	14 C	1050,0	28,19
4 H	50	1,51	3 H	37,5	1,00
1 Cl	442,6	13,43	2 Cl	885,2	23,76
3 O	300	9,13	3 O	300,0	8,08
1 AgO	1451,6	44,06	1 AgO	1451,6	38,97
	3294,2	100,00.		3724,3	100,00.

Vergleicht man die berechneten Zahlen mit denen durch den Versuch gefundenen, so sieht man augenblicklich, dafs die Säure Nro. I. die Zusammensetzung der Benzoësäure hat, und in der That überzeugte mich ein directer Versuch, dafs sie kaum eine Spur Chlor enthielt. Sie wurde erhalten, indem die

Zimmtsäure nur eine kurze Zeit mit der Chlorkalklösung erhitzt wurde.

Die folgenden Säuren wurden, wie bereits bemerkt, mehr oder weniger lang abwechselnd der Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure (Nro. IV. sechsmal) ausgesetzt und dadurch der Dauer der Einwirkung entsprechende Mengen Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Nro. II. und III. sind hier Mittelstufen zwischen Benzoësäure und der ersten und zwischen der ersten und zweiten gechlorten Säure. Nro. IV. entspricht fast vollkommen der Säure mit 2 Aeq. Chlor, und Nro. V. ist die Analyse eines Silbersalzes mit 1 Aeq. Chlor.

Nach dem Vorhergehenden kann die Art der Einwirkung des Chlorkalks auf Zimmtsäure, und namentlich die Bildung der Benzoësäure keinem Zweifel unterliegen, allein es ist, wie aus der Natur der entstehenden Verbindungen von selbst folgt, sehr schwer, gerade den Punkt zu treffen, wo die Zimmtsäure vollständig in Benzoësäure umgewandelt und auf der andern Seite noch keine weitere Einwirkung des Chlors auf die Benzoësäure erfolgt ist. Mir ist dieses im Laufe meiner Untersuchung nur einmal gelungen. Eben so schwierig ist es, eine der gechlorten Säuren ganz frei von der andern zu erhalten, und es gelingt dieses, wiewohl auch nur unvollkommen, noch am besten mittelst der Silbersalze, welche weit weniger löslich sind, als das der Benzoësäure, das defshalb bei Anwendung verdünnter Lösungen gröfstentheils in Lösung bleibt.

Ganz dieselben Resultate erhält man bei Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, sowie mittelst eines Stroms von Chlorgas, so dafs also Chlor im status nascens nicht Bedingung bei dieser Zersetzung ist.

Es besteht nach dem Vorhergehenden eine auffallende Analogie zwischen der Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf Zimmtsäure. Bei der Behandlung von Zimmtsäure mit Salpeter-

Digitized by Google

säure bildet sich zuerst Bittermandelöl und Benzoësäure, welch' letztere bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure in Nitrobenzoësäure verwandelt wird.

Die mitgetheilten Resultate liefsen erwarten, dafs man sich die gechlorten Benzoësäuren auf einem einfachen Wege, nämlich durch directe Behandlung von Benzoësäure mit Chlor, verschaffen könne, was auch durch den Versuch sich bestätigte. Natürlicher Weise gab Benzoësäure bei dieser Behandlung kein Oel, sondern nur die gechlorten Säuren.

Ich füge hier die Resultate einiger Analysen der aus Benzoësäure erhaltenen Säuren bei, welche auf den drei angegebenen Wegen erhalten worden waren.

A. Chlorobenzoësäuren aus Benzoësäure mittelst Chlorkalklösung dargestellt :

I. a) 0,6092 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,990 CO_2 und 0,114 HO.

b) 0,4375 gaben mit Aetzkalk geglüht 0,6175 Cl Ag.

c) 0,3845 des Silbersalzes gaben durch Zersetzung mit Salpetersäure und Fällung der Lösung mit Salzsäure 0,186 Cl Ag, entsprechend 0,15047 Silberoxyd.

d) 0,3425 desselben Silbersalzes gaben 0,3525 CO_2 und 0,034 HO.

II. Säure Nro. I. länger behandelt : 0,3435 gaben 0,5095 CO_2 und 0,610 HO.

III. Säure Nro. II. noch länger behandelt : 0,3572 gaben 0,510 CO_2 und 0,051 HO.

B. Chlorobenzoësäure mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure aus Benzoësäure dargestellt :

IV. 0,2666 gaben 0,324 CO_2 und 0,036 HO.

C. Chlorobenzoësäure durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Benzoësäure erhalten ;

V. Einwirkung des Chlors während 56 Stunden.

a) 0,3334 Säure gaben 0,6675 CO_2 und 0,097 HO.

b) 0,2068 gaben 0,4165 CO_2 und 0,0665 HO.

c) 0,3522 mit Aetzkalk geglüht gaben 0,3125 Cl Ag.

d) 0,8098 des aus dieser Säure dargestellten Silbersalzes gaben 0,9395 CO_2 und 0,1095 HO.

e) 0,414 desselben Silbersalzes gaben 0,223 Cl Ag, entsprechend 0,18041 Silberoxyd.

VI. Einwirkung des Chlors während 70 Stunden:

a) 0,4158 gaben 0,8053 CO_2 und 0,119 HO.

b) 0,336 des damit dargestellten Silbersalzes gaben 0,1775 Cl Ag.

Diese analytischen Resultate entsprechen folgenden Procenten:

a) Säuren:

	I.	II.	III.	IV.	V.			VI.
	a. u. b.				a.	b.	c.	a.
C	44,32	40,45	38,93	42,77	54,60	54,92	—	52,82
H	2,07	1,97	1,58	1,93	3,23	3,57	—	3,18
Cl O	34,82 18,79	57,58	59,49	55,30	42,17	41,51	(Cl) 21,29	44,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

b) Silbersalze:

	I.		V.		VI.
	c. u. d.		d. u. e.		b.
C	28,06	—	31,64	—	—
H	1,10	—	1,50	—	—
AgO	39,13	—	43,57	—	42,73
Cl + O	31,71	—	23,29	—	—
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Trotz mehrfach wiederholter Versuche gelang es mir nicht, irgend ein Salz dieser Säuren in deutlich ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Digitized by Google

Alle die angeführten Säuren gaben beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure einen Aether, welcher sowohl im Geruch als Eigenschaften dem Benzoëäther vollkommen gleicht.

In den meisten Handbüchern der Chemie findet man angeführt, dafs Chlor ohne Einwirkung auf die Benzoësäure sey, eine Ansicht, die sich durch die gegenwärtige Abhandlung widerlegt.

Es wäre unbillig, diese Abhandlung zu schliefsen, ohne der Versuche von Herzog Erwähnung zu thun, welche Berzelius im Jahresbericht für 1842 S. 107 der Pariser Ausgabe mittheilt. Herzog sagt: »dafs wenn trockne Benzoësäure im Sonnenlicht dem Einflusse von Chlorgas ausgesetzt werde, sie sich unter Absorption von Chlor in eine röthliche, feuchte Masse von Fischgeruch umwandle, welche beim Behandeln mit kohlensaurem Natron eine rothbraune Lösung gäbe, während ein harzartiger Körper von Geruch des Benzoins ungelöst bleibe. Die alkalische Lösung liefere bei der Neutralisation mit Salpetersäure eine chlorhaltige, krystallinische Säure.« Hr. Herzog bestimmte indessen den Gehalt an Chlor hierin nicht.

Auch führt Hr. Herzog an, dafs die Zimmtsäure durch Chlor in ähnlicher Weise zersetzt werde und eine chlorhaltige Zimmtsäure liefere. Er erwähnt in keiner Weise ein Oel, noch scheint er überhaupt irgend eine Analyse dieser Producte gemacht zu haben.

Die Verbindungen des Stärkmehls mit Schwefelsäure;

von Dr. *H. Fehling*.

Die Veränderung, welche Stärkmehl durch Schwefelsäure erleidet, die Bildung von Dextrin und Krümelzucker ist von Saussure und von Kirchhoff*) untersucht. Braconnot erkannte, dafs Schwefelsäure aus Holzfaser dieselben Producte zu erzeugen vermöge, dafs das hierbei gebildete Dextrin noch ein Kalksalz enthielt, dessen Säure aus dem Elemente der Schwefelsäure und der Holzfaser bestand. Es ist nun mehr als wahrscheinlich, dafs diese Säure eine wichtige Rolle bei dem Uebergang von Holzfaser in Dextrin und Zucker bilde. Um diefs zu entscheiden, mufste zuerst die Zusammensetzung der Braconnot'schen Holzunterschwefelsäure festgestellt werden. Da nun Stärkmehl, wie Holzfaser, durch Einwirkung von Schwefelsäure in Dextrin und Zucker übergeht, so war hier zuerst zu untersuchen, ob auch hier aus den Elementen des Stärkmehls und der Schwefelsäure sich eine ähnliche saure Verbindung bilde. Nachdem die Zusammensetzung dieser Verbindung ermittelt war, liefsen sich dann auch die Veränderungen untersuchen, die ihre wässerige Lösung in der Wärme erleidet.

Als ich schon längere Zeit mit der im Sommer 1844 wieder für längere Zeit unterbrochenen Untersuchung beschäftigt war, erschienen die Arbeiten von Blondeau de Carolles**) über die Verbindungen von Holzfaser und Stärkmehl mit Schwe-

---

*) L. Gmelin's Handbuch 1829 Bd. II S. 786 und 808.

**) Erdmann's Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXII S. 427 433 und 439, und diese Annal. Bd. LII S. 416.

Digitized by Google

felsäure. Bl. d. C. fand drei Verbindungen der Holzfaser mit Schwefelsäure =

$$C_{18}\ H_{18}\ O_{18} + SO_3 + SO_3\ PbO + 2\ aq.$$
$$C_{10}\ H_{10}\ O_{10} + SO_3 + SO_3\ CaO + 2\ aq.$$
$$C_4\ H_4\ O_4 + SO_3 + SO_3\ CaO + 2\ aq.$$

Die Verbindungen des Stärkmehls mit Schwefelsäure sind nach ihm :

$$C_{24}\ H_{24}\ O_{24} + SO_3 + SO_3\ BaO$$
$$C_{24}\ H_{24}\ O_{24} + SO_3 + SO_3\ BaO.$$

Hiernach neutralisiren in diesen Verbindungen 2 Aeq. Schwefelsäure nur 1 Aeq. Metalloxyd, wie bei der Aetherschwefelsäure; es bilden sich ferner analoge Säuren, deren Atomgewicht verschieden ist, je nach der Dauer der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Stärkmehl.

Bei meinen Untersuchungen fand ich dieses auch bestätigt, nur weichen meine analytischen Resultate von den angeführten darin ab, dafs ich stets wohl Wasserstoff und Sauerstoff, nie aber Wasserstoff, Sauerstoff und Kohle zu gleichen Aequivalenten fand, besonders bei den bei 100° getrockneten Verbindungen, aber auch, wenn sie unter der Luftpumpe oder in trockner Luft bei 15° getrocknet waren.

Um diese Verbindungen darzustellen, habe ich zuerst versucht, verdünnte Schwefelsäure in der Wärme auf Stärkmehl einwirken zu lassen; dabei erzeugen sich aber schnell gröfsere Mengen von Dextrin und Zucker, die nur schwierig und langsam von dem Barytsalz zu trennen sind, da das Verdampfen der Flüssigkeit nur bei einer Temperatur von 20 — 25° vorgenommen werden kann; Braconnot's Methode, durch Bleioxyd zuerst die freie Schwefelsäure zu trennen, dann das lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen und das Dextrin und den Zucker durch Alkohol zu fällen, gab mir aus ähnlichen Gründen kein genügendes Resultat. Ich habe defshalb das Stärkmehl mit *concentrirter* Schwefelsäure gemengt, so dafs ich jenes

Digitized by Google

zu dieser mischte, nicht umgekehrt, es tritt dann keine so starke Erhitzung ein, die Masse wird schnell schwach gelblich, dann röthlich, nach 6 — 12 Stunden dunkelroth. Je nach der Menge der Säure ist nach einer halben bis nach zwei Stunden alle Stärkmehlreaction auf Jod verschwunden. Nach der verlangten Dauer der Einwirkung wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, mit Vermeidung aller Temperaturerhöhung über 25°; die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Baryt oder Blei neutralisirt; das Filtrat ist meistens trübe, wird aber nach Zusatz von etwas Alkohol nach 24 Stunden klar, dann wird es in einem Luftstrom bei 25° abgedampft, dabei setzt sich wohl noch etwas kohlensaurer Baryt oder Bleioxyd ab, dann wird es unter der Luftpumpe ausgetrocknet und zuletzt vor der Analyse einige Stunden bei 100° im Wasserbade getrocknet. Wenn das Trocknen bei 100° nicht länger als 3 — 4 Stunden dauert, so löst sich das Salz durchaus klar in Wasser auf, und ich sehe es defshalb als unzersetzt an. Bei längerem Trocknen geht dann nur noch höchst wenig Wasser fort, die Lösung des während 12 — 24 Stunden getrockneten Salzes in Wasser ist dann aber nicht mehr so ganz klar.

Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff dargestellte freie Säure, langsam unter der Luftpumpe bei 10° eingedampft, ist weifs, nicht krystallinisch, sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser, schmeckt angenehm sauer, fällt weder Baryt- noch Bleisalze. Das Kalksalz, das Baryt-, Blei-, Kali- und Natronsalz krystallisirt beim Abdampfen unter der Luftpumpe nicht; ich habe defshalb nur die Barytsalze untersucht, weil ich diese unmittelbar erhielt.

Um zu sehen, ob die Barytsalze noch Dextrin oder Zucker enthielten, habe ich mehrere derselben in Wasser gelöst und die Lösung mit einem gleichen Volum von Alkohol versetzt, in der Lösung blieb nur sehr geringe Menge Barytsalz ohne Zucker zurück, und der Niederschlag hatte noch dieselbe Zusammen-

Digitized by Google

setzung wie früher. Ich schliefse daraus, dafs die Salze frei von Dextrin und Zucker sind.

Ich werde jetzt die verschiedenen Verbindungen anführen nach ihrer Zusammensetzung, und dabei bemerken, wie sie erhalten wurden. Der in den Salzen enthaltene Baryt wurde bestimmt durch Glühen der Salze erst für sich, dann mit Schwefelsäure, bis alle Kohle zerstört war. Das zweite Aequivalent SO_3 ward bestimmt durch Glühen der Salze mit Salpeter, bei Zusatz von kohlensaurem Natron und Kochsalz, Lösen in Säure und Fällen mit Barytsalz. Diese Bestimmung wurde nur bei den ersten Salzen öfter wiederholt, bis man die Ueberzeugung gewonnen hatte, dafs immer 2 Acq. Säure auf 1 Acq. Baryt vorhanden seyen. Die Verbrennung mit CuO und ClO_5 KO gab immer Verlust an Kohlenstoff; *alle* anzuführenden Verbrennungen sind mit chromsaurem Blei ausgeführt. An Wasserstoff mufste immer ein gröfserer Ueberschufs als sonst erhalten werden, da die Salze aufserordentlich hygroscopisch, und zum Theil selbst zerfliefslich sind.

I. $C_{12}\ H_{11}\ O_{11} + SO_3 + SO_3\ BaO$.

1 Stärkmehl
2½ Schwefelsäurehydrat } 12 Stunden.

0,405 Salz bei 100° getrocknet, gab 0,143 SO_3 BaO = 35,30 pC.

0,411 Salz bei 100° getrocknet, gab 0,146 SO_3 BaO = 35,51 pC.

0,588 Salz bei 100° getrocknet, gab 0,478 CO_2 = 22,35 pC. C.
0,198 HO = 3,74 „ H.

1 Stärkmehl
2½ SO_3 HO } 12 Stunden.

0,465 Salz = 0,164 SO_3 BaO = 25,26 pC.
0,532 „ = 0,430 CO_2 = 22,22 pC. C.
0,185 HO = 3,86 „ H.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{12}	910,3	22,16	22,35	22,22
H_{11}	137,3	3,34	3,74	3,86
O_{11}	1100,0	26,80	—	—
SO_2	501,1	12,20	—	—
SO_3, BaO	1458,1	35,50	35,40	35,26
	4106,8	100,00.		

II. C_{16} H_{14} O_{14} + SO_2 + SO_3, BaO.

1 Stärkmehl
$2\frac{1}{2}$ SO_3 HO } 24 Stunden.

0,424 Salz bei 100° gab 0,131 SO_3 BaO = 31,1 pC.
0,368 » » » » 0,113 » » = 30,7 »
0,450 » » » » 0,139 » » = 30,9 »

0,370 Salz mit Salpeter geglüht = 0,226 SO_3 BaO = 20,2 pC. SO_3.

0,390 Salz mit Salpeter geglüht = 0,239 SO_3 BaO = 2102 pC. SO_3.

0,534 Salz gab 0,492 CO_2 = 25,33 pC. C.
0,190 HO = 3,95 » H.
0,522 » » 0,478 CO_2 = 25,17 » C.
0,186 HO = 3,79 » H.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{16}	1213,7	25,5	25,33	25,17
H_{14}	174,7	3,7	3,95	3,79
O_{14}	1400,0	29,6	29,02	29,83
SO_2	501,1	10,5	10,60	10,51
SO_3, BaO	1458,1	30,7	31,10	30,70
	4747,6	100,0	100,00	100,00.

III. C_{20} H_{16} O_{16} + SO_2 + SO_3, BaO.

1 Stärkmehl
$1\frac{1}{2}$ SO_3 HO } 3 Stunden.

0,464 Salz gab 0,126 SO_3 BaO = 27,15 pC.
0,349 „ „ 0,097 „ „ = 27,79 „
0,508 gab mit Salpeter geglüht = 0,279 SO_3 BaO = 18,87 pC. SO_3.
0,395 gab mit Salpeter geglüht = 0,217 SO_3 BaO = 18,90 pC. SO_3.
0,550 Salz = 0,552 CO_2 = 27,59 pC. C.
0,208 HO = 4,20 „ H.
0,547 „ = 0,560 CO_2 = 28,15 „ C.
0,209 HO = 4,24 „ H.

Dasselbe Salz in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, hatte noch dieselbe Zusammensetzung, wie die nächsten Zahlen zeigen:

0,440 Salz gaben 0,120 SO_3 BaO = 27,27 pC.
0,437 „ „ 0,118 „ „ = 27,00 „
0,316 Salz mit Salpeter geglüht = 0,174 SO_3 BaO = 18,93 pC. SO_3.
0,351 Salz mit Salpeter geglüht = 0,194 SO_3 BaO = 18,97 pC. SO_3.

0,573 Salz = 0,590 CO_2 = 28,31 pC. C.
0,225 HO = 4,36 „ H.
0,582 „ = 0,609 CO_2 = 28,71 „ C.
0,234 HO = 4,46 „ H.

	Berechnet.		Gefunden.			
C_{20}	1517,1	28,7	27,59	28,15	28,31	28,71
H_{16}	199,7	3,8	4,20	4,24	4,36	4,46
O_{16}	1600,0	30,4	31,63	30,37	30,60	30,35
SO_3	501,1	9,5	9,43	9,45	9,46	9,48
SO_3 BaO	1458,1	27,6	27,15	27,79	27,27	27,00
	5276,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

1 Stärkmehl
2½ SO_3 HO } 24 Stunden.

Digitized by Google

0,419 Salz = 0,116 SO_3 BaO = 27,68 pC.
0,541 „ = 0,561 CO_2 = 28,51 pC. C.
0,211 HO = 4,33 „ H.

1,780 des nur unter der Luftpumpe getrockneten Salzes verlor bei 100° noch 0,068 = 3,8 pC. aq.

0,436 des bei 15° getrockneten Salzes = 0,116 SO_3 BaO = 26,6 pC.

0,253 des bei 15° getrockneten Salzes = 0,066 SO_3 BaO = 26,1 pC.

C_{20} H_{16} O_{16} + SO_3 + SO_3 BaO + 2 aq. enthielt in 100 Theilen : 26,5 SO_3 BaO und 4,1 aq.

Eine andere Portion des in einem trocknen Luftstrom bei 15° getrockneten Salzes enthielt 25,0 pC. SO_3 BaO, dann 0,268 Salz = 0,067 SO_3 BaO und 0,722 dieses Salzes verlor bei 100° = 0,043 Wasser = 5,9, pC.

C_{20} H_{16} O_{16} + SO_3 + SO_3 BaO + 3 aq. enthielt in 100 Theilen : SO_3 BaO = 25,9 und aq. = 6,0.

IV. C_{24} H_{20} O_{20} + SO_3 + SO_3, BaO.

1 Stärkmehl
2 SO_3 HO } 24 Stunden.

0,349 Salz = 0,084 SO_3 BaO = 24,0 pC.
0,417 „ = 0,101 „ „ = 24,2 „

0,309 Salz mit Salpeter geglüht = 0,148 SO_3 BaO = 16,46 pC. SO_3.

0,380 Salz mit Salpeter geglüht = 0,184 SO_3 BaO = 16,62 pC. SO_3.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{24}	1820,5	30,19	29,79	29,85
H_{20}	249,6	4,13	4,47	4,33
O_{20}	2000,0	33,19	33,51	33,31
SO_3	501,1	8,31	8,23	8,31
SO_3, BaO	1458,1	24,18	24,00	24,20
	6029,3	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

1 Stärkmehl | 36 Stunden.
2 SO_3 HO |

0,352 Salz gab = 0,084 SO_3 BaO = 23,89 pC.
0,500 „ „ = 0,539 CO_2 = 29,64 pC. C.
0,212 HO = 4,70 „ H.
0,529 „ „ = 0,571 CO_2 = 29,68 „ C.
0,212 HO = 4,45 „ H.

Ein Theil des Salzes nur unter der Luftpumpe getrocknet, hatte folgende Zusammensetzung :

0,476 Salz = 0,494 CO_2 = 28,5 pC. C.
0,208 HO = 4,8 „ H.
0,425 Salz = 0,096 SO_3 BaO = 22,58 pC.
0,820 Salz verliert bei 100° = 0,043 oder 5,2 pC. aq.

Demnach ist das Salz : C_{24} H_{20} O_{20} + SO_3 + SO_3, BaO + 3 aq.; dieses enthält in 100 Theilen :

			Gefunden.
C	28,6	—	28,8
H	4,5	—	4,9
SO_3 BaO	22,9	—	22,7

und 3 Aeq. Wasser berechnet = 5,3 pC.

1 Stärkmehl | 36 Stunden.
2½ SO_3 HO |

0,366 Salz bei 100° getrocknet = 0,091 SO_3, BaO = 24,8 pC.

0,325 Salz mit Salpeter geglüht = 0,158 SO_3, BaO = 16,70 pC. SO_3.

0,498 Salz = 0,536 CO_2 = 29,52 pC. C.
0,206 HO = 4,59 „ H.

1 Stärkmehl | 3 Stunden.
1½ SO_3 HO |

0,380 bei 100° getrocknetes Salz = 0,093 SO_3 BaO = 24,4 pC.

0,786 unter der Luftpumpe getrocknet, verliert bei 100° = 0,042 aq. = 5,3 pC.

Digitized by Google

0,419 unter der Luftpumpe trocknes Salz = 0,439 CO_2 = 28,8 pC. C. und 0,186 HO = 4,9 pC. H.

0,339 unter der Luftpumpe trocknes Salz = 0,077 SO_3 BaO = 22,7 pC.

Das lufttrockne Salz ist also : C_{24} H_{20} O_{20} + SO_3 + SO_3 BaO + 3 aq..

V. C_{24} H_{24} O_{24} + SO_3 + SO_3, BaO.

1 Stärkmehl
1½ SO_3 HO } 48 Stunden.

0,402 Salz bei 100° getrocknet = 0,084 SO_3 BaO = 20,9 pC.

0,386 Salz bei 100° getrocknet = 0,081 SO_3 BaO = 20,9 pC.

0,293 Salz mit Salpeter geglüht = 0,122 SO_3 BaO = 14,30 pC. SO_3.

0,538 Salz = 0,625 CO_2 = 31,94 pC. C.
0,236 HO = 4,87 » H.

0,541 » = 0,618 CO_2 = 31,41 » C.
0,235 HO = 4,82 » H.

Ein Theil dieses Salzes wurde aus der wässerigen Lösung mit etwas Alkohol gefällt und dann untersucht :

0,492 Salz = 0,104 SO_3 BaO = 21,1 pC.

0,380 Salz mit Salpeter geglüht = 0,160 SO_3 BaO = 14,46 pC. SO_3.

0,561 Salz = 0,643 CO_2 = 31,51 pC. C.
0,248 HO = 4,90 » H.

	Berechnet.		Gefunden.		
C_{28}	2123,9	31,3	31,94	31,40	31,51
H_{24}	299,5	4,4	4,87	4,82	4,90
O_{24}	2400,0	35,5	35,14	35,73	35,26
SO_3	501,1	7,4	7,15	7,15	7,23
SO_3, BaO	1458,1	21,4	20,90	20,90	21,10
	6782,6	100,0	100,00	100,00	100,00.

1 Stärkmehl
1½ SO_3 HO } 36 Stunden.

0,398 Salz = 0,083 SO_3 BaO = 20,85 pC.
0,594 » = 0,684 CO_2 = 31,65 pC. C.
0,262 HO = 4,90 » H.

1 Stärkmehl
2½ SO_3 HO } ½ Stunde.

0,284 Salz bei 100° getrocknet = 0,060 SO_3 BaO = 21,12 pC.

0,449 Salz = 0,503 CO_2 = 30,80 pC. C.
0,184 HO = 4,55 » H.

Unter der Luftpumpe getrocknet, gab diefs Salz = 0,237 = 0,048 SO_3 BaO = 20,2 pC.

0,620 Salz verliert bei 100° = 0,039 oder 6,2 pC. aq.

C_{28} H_{24} O_{24} + SO_3 + SO_3 BaO + 4 aq. enthält in 100 Theilen : 20,1 SO_3 BaO, und 6,2 aq.

VI. C_{32} H_{28} O_{28} + SO_3 + SO_3, BaO.

1 Stärkmehl
2½ SO_3 HO } 48 Stunden.

0,307 bei 100° getrocknetes Salz = 0,061 SO_3 BaO oder 19,87 pC.

0,570 bei 100° getrocknetes Salz = 0,697 CO_2 = 33,61 pC. C.
0,256 HO = 4,99 » H.

	Berechnet				Gefunden.
C_{32}	2427,3	—	33,2	—	33,61
H_{32}	324,3	—	4,5	—	4,99
O_{26}	2600,0	—	35,6	—	—
SO_3	501,1	—	6,8	—	—
SO_3, BaO	1458,1	—	19,9	—	19,87
	7311,0	—	100,0.		

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert bei 100° noch 2 Aeq. oder 3 pC. Wasser.

0,938 Salz verliert 0,028 = 2,9 pC. Wasser.

Das bei 15° im trocknen Luftstrom getrocknete Salz verliert bei 100° noch 4,3 pC. = 3 Aeq. Wasser.

0,780 Salz verliert bei 100° = 0,034 Wasser = 4,4 pC.

0,378 des lufttrocknen Salzes gab 0,072 oder 18,89 pC. SO_3 BaO.

C_{32} H_{26} O_{26} + SO_3 + SO_3 BaO + 3 aq. enthält in 100 Theilen = 19,06 SO_3 BaO.

VII. C_{36} H_{30} O_{30} + SO_3 + SO_3, BaO.

1 Stärkmehl
1½ SO_3 HO } 72 Stunden.

0,325 Salz bei 100° getrocknet = 0,058 SO_3 BaO = 17,84 pC., nach der Rechnung = 18,08 pC.

Das bei 15° im Luftstrom getrocknete Salz enthielt:

0.578 Salz = 0,666 CO_2 = 31,68 pC. C.
0,268 HO = 5,15 „ H.
0,334 „ = 0,056 SO_3 BaO = 16,65 pC.

	Berechnet.				Gefunden.
C_{36}	2730,7	—	32,07	—	31,68
H_{34}	424,3	—	4,98	—	5,15
O_{34}	3400,0	—	39,95	—	—
SO_3	501,1	—	5,88	—	—
SO_3 BaO	1458,1	—	17,12	—	16,65
	8514,2	—	100,00.		

Das bei 15° getrocknete Salz verliert bei 100° noch 4 Acq. = 5 pC. Wasser.

0,876 Salz verliert 0,045 = 5,1 pC. Wasser.

VIII. C_{40} H_{32} O_{32} + SO_3 + SO_3, BaO.

1 Stärkmehl
2½ SO_3 HO } 60 Stunden.

0,562 bei 100° getrocknetes Salz = 0,721 CO_2 = 35,27 pC. C
0,249 HO = 4,92 „ H.

0,396 bei 100° getrocknetes Salz = 0,068 SO_3 BaO = 17,17 pC.

	Berechnet.				Gefunden.
C_{40}	3034,2	—	35,31	—	35,27
H_{32}	399,6	—	4,65	—	4,92
O_{32}	3200,0	—	37,25	—	—
SO_3	501,1	—	5,83	—	—
SO_3, BaO	1458,1	—	16,96	—	17,17
	8593,0	—	100,00.		

IX. C_{44} H_{38} O_{38} + SO_3 + SO_3, BaO.

1 Stärkmehl
1½ SO_3 HO } 1½ Stunde Einwirkung.

0,383 bei 100° getrocknetes Salz = 0,491 CO_2 = 35,22 pC. C.
0,187 HO = 5,42 „ H.

0,274 = 0,041 SO_3 BaO = 15,32 pC.

0,538 = 0,081 „ „ = 15,05 „

	Berechnet.				Gefunden.
C_{44}	3337,6	—	34,9	—	35,2
H_{38}	474,2	—	4,9	—	5,4
O_{38}	3800,0	—	39,8	—	—
SO_3	501,1	—	5,2	—	—
SO_3, BaO	1458,1	—	15,2	—	15,1
	9571,0	—	100,0.		

Digitized by Google

Die untersuchten Verbindungen enthalten also bei 100° getrocknet:

C_{12}	H_{11}	O_{11}	$+ SO_3$	$+ SO_3$	BaO.
C_{16}	H_{14}	O_{14}	„	„	„
C_{20}	H_{16}	O_{16}	„	„	„
C_{24}	H_{20}	O_{20}	„	„	„
C_{28}	H_{24}	O_{24}	„	„	„
C_{32}	H_{26}	O_{26}	„	„	„
C_{36}	H_{30}	O_{30}	„	„	„
C_{40}	H_{32}	O_{32}	„	„	„
C_{44}	H_{38}	O_{38}	„	„	„

Es fragt sich nun, sind alle diese Verbindungen eigenthümliche, oder sind es nur verschiedene Gemenge einiger wenigen Verbindungen, z. B. deren Kohlenstoffaequivalente durch 12 theilbar ist? Es ist eigenthümlich, dafs die gefundenen Kohlenstoffaequivalente bei mehr als 20 untersuchten Verbindungen *immer* ohne Ausnahme durch 4 theilbar ist; dieses giebt einige Wahrscheinlichkeit, dafs die untersuchten Verbindungen keine Gemenge sind; es wäre sonst ein sonderbarer Zufall, dafs die Gemenge immer in solchen passenden Verhältnissen entstanden sind, um stets eine durch 4 theilbare Zahl für das Aequivalent der Kohle zu geben. Dafs Dextrin und Zucker den angeführten Verbindungen nicht beigemengt, glaube ich, nach dem Verhalten der Salze gegen Alkohol annehmen zu dürfen; wenn das Stärkmehl acht und zehn Tage mit der Schwefelsäure in Berührung blieb, so waren, nach dem Sättigen mit Baryt, in der Lösung auf 1 Aeq. Baryt 90 und oft mehr als 100 Aeq. Kohle; es liefs sich dann aber auch sowohl Dextrin als Zucker daraus abscheiden. Die Quantität Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff, welche sich mit 2 Aeq. Schwefelsäure verbindet, hängt von verschiedenen Umständen ab, theils von der relativen Menge der Säure, mehr aber von der Dauer ihrer Einwirkung und von der äufsern Temperatur.

Den letzteren Umstand habe icch nicht genug beachtet; dafs aber die *Dauer* der Einwirkung, bei sonst gleichen Umständen, die Zusammensetzung der Verbindung bedinge, geht aus folgendem Versuch hervor; ich habe 1 Theil Stärkmehl mit $2\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäurehydrat gemengt und nun in verschiedenen Zeiträumen einen Theil der Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Baryt behandelt und das lösliche Salz dann untersucht.

Nach	12	Stunden	war	auf	1	Aeq. BaO	=	12	Aeq. C.
„	24	„	„	„	„	„ „	=	20	„ „
„	36	„	„	„	„	„ „	=	28	„ „
„	48	„	„	„	„	„ „	=	32	„ „
„	60	„	„	„	„	„ „	=	40	„ „

Nach acht Tagen waren mehr als 110 Aeq. Kohle auf 1 Aeq. Baryt vorhanden, doch war Dextrin und Zucker deutlich nachzuweisen.

Die Stärkmehlschwefelsäure in Wasser gelöst, zersetzt sich sehr leicht; freie Schwefelsäure, Dextrin und Zucker sind wohl die Endproducte dieser Zersetzung. Bei 20 — 25° fällt die freie Säure schon bald Barytsalze, bei 100° schwärzt sie sich im concentrirten Zustande schnell. Weniger schnell als die freie Säure zersetzt sich das Barytsalz; seine wässerige Lösung kann Tage lang einer Temperatur von 20° ausgesetzt seyn, ohne sich zu trüben; bei 100° trübt sich die Lösung, dagegen viel schneller schon in 6 — 12 Stunden. Ein mit Barytsalzlösung gefülltes und zugeschmolzenes Glasrohr war sechs Wochen lang einer Temperatur von 100° ausgesetzt, es hatte sich aller Baryt niedergeschlagen und die Lösung enthielt freie Schwefelsäure; mit kohlensaurem Baryt gesättigt, enthielt die Lösung noch stärkmehlschwefelsauren Baryt.

Ich bin noch beschäftigt mit Erforschung der Umstände, unter welchen sich in der Flüssigkeit Dextrin und Zucker bilden, zunächst werde ich aber das Verhalten der Schwefelsäure gegen Dextrin prüfen.

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

von *Paul Thenard* *).

Längst schon waren die Meinungen der berühmtesten Chemiker hinsichtlich der Entzündbarkeit der Phosphorwasserstoffe getheilt. Die Einen hielten die selbstentzündliche und die nicht selbstentzündliche Verbindung mit H. Rose für isomer. Andere schrieben die Selbstentzündlichkeit einem Gehalte von Phosphordampf oder einer kleinen Quantität selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffe zu.

Le Verrier unterstützte letztere Hypothese dadurch, dafs er zeigte, dafs das selbstentzündliche Gas, besonders den Sonnenstrahlen ausgesetzt, unter Verlust seiner Selbstentzündlichkeit, eine sehr kleine Quantität eines gelben Körpers absetzt. Bei der Erklärung der Entstehung des gelben Körpers wurde Le Verrier zur Annahme eines eigenthümlichen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs geführt. Er nahm die Existenz eines selbstentzündlichen Gases PH_2 an, welches durch das Sonnenlicht in PH (den gelben Körper) und nicht von selbst entzündliches Gas zerlegt werde.

So weit war man gekommen, als ich die Frage zu lösen suchte.

Das zur Untersuchung verwendete Gas wurde, um die Beimischung von Phosphordämpfen zu vermeiden, aus Phosphorcalcium dargestellt. — Vorerst wurde nun zur Prüfung der Theorien von Rose und Le Verrier geschritten. Ein Theil

*) Einige Resultate dieser Untersuchung wurden schon Bd. LII S. 238 dieser Annalen mitgetheilt.

Digitized by Google

man sich, dafs das selbstentzündliche Gas nach Dumas ein specifisches Gewicht von 1,761, das nicht selbstentzündliche aber ein specifisches Gewicht von 1,214 hat, so ist es schwer, die Rose'sche Theorie anzunehmen.

Durch ihre Condensation können sich beide Gase nicht von einander unterscheiden, da sonst bei der Entstehung des nicht selbstentzündlichen Gases aus selbstentzündlichem, eine Volumvermehrung eintreten müfste, was, wie man oben gesehen, nicht der Fall ist.

Die gelbe Materie, welche sich aus dem selbstentzündlichen Gase absetzt, ist *kein* reiner Phosphor. Wäre diefs der Fall, so müfste sich das Volum des Gases, sowie die Menge des darin enthaltenen freien Wasserstoffs vermehren, ganz gegen obige Beobachtungen.

Man sieht hieraus, wie fehlerhaft die Rose'sche Theorie und wie unmöglich es ist, damit alle diese und noch andere Erscheinungen zu erklären.

Alle Erscheinungen scheinen sich vielmehr durch die Annahme erklären zu lassen, dafs das selbstentzündliche Gas dasselbe wie das nicht selbstentzündliche sey; ausgenommen den Gehalt einer geringen Quantität eines eigenthümlichen, zwischen dem festen und nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffe stehenden Gases.

Ich fand, dafs $^1/_{100}$ selbstentzündliches Gas dem nicht selbstentzündlichen diese Eigenschaft mittheilen konnte. Bei der Untersuchung der Rückstände von der Darstellung des selbstentzündlichen Gases aus Phosphorcalcium und Wasser und des nicht selbstentzündlichen aus Phosphorcalcium und Salzsäure, fand ich eine grofse Quantität festen Phosphorwasserstoff. Diese Beobachtung ist sehr wichtig und verlangt zur Erklärung ein genaues Studium aller Umstände, welche sich an die Bildung, Zusammensetzung und Zersetzung des Phosphorcalciums knüpfen, um hierauf zu den Phosphorwasserstoffen überzugehen.

Digitized by Google

Phosphorcalcium. — Das Phosphorcalcium wurde auf gewöhnliche Weise bereitet. Um aber eine grofse Quantität auf einmal darstellen zu können, verfuhr ich auf folgende Weise. In den Boden eines irdenen Tiegels von ungefähr 1 Liter Inhalt wurde ein 1 — 2 Centimeter im Durchmesser haltendes Loch gebohrt und der Tiegel auf den ebenfalls in der Mitte durchbohrten Rost eines Windofens gesetzt. Unter diesem Roste ist ein Kölbchen von $^1/_4$ Liter Inhalt, dessen Hals durch die Mitte des Rostes in den Boden des Tiegels eindringt. Alle Verbindungen werden verstopft und mit einem Brei von drei Theilen feingesiebtem feuerfestem Thon, einem Theile Bleiglätte und etwas Salzwasser, lutirt. Ist der Kitt trocken, so setzt man den Rost auf einen Windofen, so dafs das Kölbchen in den Feuerraum kömmt; auf den Rost setzt man zwei Aufsätze, welche den zum Erhitzen des Tiegels bestimmten Feuerraum bilden.

Jetzt bringt man in den Tiegel soviel trocknen Phosphor, als das Kölbchen möglicherweise fassen kann, und bedeckt denselben. Man bedeckt nun den Rost mit einer Kohlenschichte und legt einige glühende Kohlen oben darauf um den Tiegel, worauf der Phosphor schmilzt und in den Kolben läuft. Alsdann füllt man den Tiegel sogleich mit Kalk und erhitzt ihn so schnell wie möglich zum Glühen. Um den Procefs zu beschleunigen, kann man noch einige glühende Kohlen unter das Kölbchen legen. Ist aller Phosphor aus dem Kölbchen verschwunden, so bedeckt man, um die Luft abzuhalten, den oberen Theil des Tiegels mit Porcellanstückchen und heifsem Sande. Erstere dienen, um das Hineinfallen von Sand in den Tiegel zu verhindern. Nach dem Erkalten nimmt man das Phosphorcalcium ohne Verzug heraus und bewahrt es in trocknen, hermetisch verschlossenen Gläsern auf.

Eine Operation dauert 30 — 40 Minuten und liefert 5 — 600 Grm. vollkommen gesättigtes Phosphorcalcium. — Zur Darstellung des Präparats zog ich den durch Glühen von dünnen

Kreidecylindern erhaltenen Kalk vor; wollte ich jedoch eine vollkommen reine Verbindung haben, so glühte ich den durch Präcipitation erhaltenen kohlensauren Kalk, setzte dem erhaltenen Kalke Wasser zu, formte Kugeln davon und glühte von Neuem.

In dem eben beschriebenen Apparate könnte man vielleicht auch das Kölbchen durch einen kleinen, in dem dritten oder vierten Theile des Tiegels, vom Boden an gerechnet, angebrachten irdenen Rost ersetzen.

Eigenschaften des Phosphorcalciums. — Es ist hart, so dafs es häufig am Stahl Funken giebt, zinnoberroth, bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht in trockner Luft, Kohlensäure und Wasserstoff; in höherer Temperatur zersetzen es Sauerstoff, Chlor und salzsaures Gas, wegen seiner Cohäsion jedoch nie ganz.

In feuchter Luft zerfliefst es, giebt ein braunes Pulver und Phosphorwasserstoff. Wirft man dieses Pulver auf Wasser oder erhitzt es auf 100°, so entwickelt sich eine grofse Menge mit freiem Wasserstoff gemischtes, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure zusammengebracht, detonirt es und entzündet sich. In der Nähe eines brennenden Körpers fängt es Feuer; nach dem Verbrennen bleibt ein weifser Rückstand. Die Substanzen, welche das Phosphorcalcium zersetzen, enthalten alle Wasser, welches ihre Einwirkung erleichtert und das Auftreten von Phosphorwasserstoff erklärt.

Zusammensetzung des Phosphorcalciums. — Seine Zusammensetzung wurde sowohl durch die Gewichtszunahme des Kalkes nach dem Sättigen mit Phosphor, als durch die Gewichtszunahme des Phosphorcalciums nach der Ueberführung in phosphorsauren Kalk, durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure, und die Bestimmung des in dem erhaltenen neutralen phosphorsauren Salze enthaltenen Kalkes ausgemittelt. Bei der ersten Bestimmung fiel der Phosphorgehalt etwas zu hoch aus,

weil man den Einfluſs der Luft dabei nicht verhindern kann, bei der zweiten aus derselben Ursache etwas zu klein. Man muſs daher, um zu einem genaueren Resultate zu gelangen, das Mittel beider Beobachtungen nehmen. Die dritte, von jedem Irrthume unabhängige Bestimmungsweise dient zur Controlle der zuerst erhaltenen Resultate.

Folgendes sind die von demselben Phosphorcalcium erhaltenen Resultate *) :

		Verhältniſs.
Phosphor durch die Gewichtszunahme des Kalks bestimmt	36,50 P. 63,50 CaO.	5748.
Phosphor aus der Ueberführung des Phosphorcalciums in phosphors. Kalk berechn.	36,24 P. 63,76 CaO.	5684.
Bestimmung des Phosphors und Kalkes in einem bestimmten Gewichte des so erhaltenen phosphorsauren Kalks . . .	24,70 P. 43,20 CaO.	5712.
Mittel der zwei ersten Bestimmungen .	36,67 P. 63,63 CaO.	5716.
Nach der Annahme, daſs Phorphorcalcium 1 Aeq. Phosphor und 2 Aeq. Kalk enthält, berechnete Zahlen	36,36 P. 63,64 CaO.	5713.

Wiederholte Versuche mit anderm Phosphorcalcium gaben sehr nahe dieselben Resultate. Der empirische Ausdruck der Zusammensetzung dieser Verbindung ist demnach : P, 2 CaO.

Man nahm an, das Shosphorcalcium sey eine Mischung von Phosphorcalcium mit phosphorsaurem Kalke, und diese Annahme wurde auch durch Gay-Lussac bestätigt, aber man erforschte die Natur des phosphorsauren Salzes und der Phosphorverbindung nicht mit genügender Schärfe. Man glaubte, der Analogie nach, das phosphorsaure Salz sey neutral oder basisch, und die Phosphorverbindung entspreche dem Phosphorwasserstoffgase. Wäre die Zusammensetzung des Phosphorcalciums früher bekannt ge-

---

*) Die Verhältniſstafel zeigt den Grad der Genauigkeit jeder Bestimmungsmethode an.

Digitized by Google

wesen, so wäre man über die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs nicht lange im Zweifel geblieben.

Das Verfahren, welches ich bei der weiteren Untersuchung befolge, gründet sich auf das Verhalten der Salzsäure zu Phosphorcalcium.

Wirft man Phosphorcalcium in Salzsäure, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff, welcher durch Silber- und Kupferlösung vollständig absorbirt wird; war genug Säure von hinreichender Concentration vorhanden, so ist das Gas nicht selbstentzündlich. Niemals bildet sich hierbei ein unterphosphorigsaures Salz.

In dem Rückstande erhält man blofs phosphorsauren Kalk, Chlorcalcium und festen unlöslichen Phosphorwasserstoff.

Einige Gramme Phosphorcalcium wurden mit Salzsäure gekocht, die Lösung filtrirt und mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen. 100 Thl. Phosphorcalcium gaben so 47,9 Thl. phosphorsauren Kalk. Bei dieser Operation konnte sich unmöglich, besonders bei der Gegenwart des festen Phosphorwasserstoffs, Phosphorsäure gebildet haben, sondern diese hatte sich bei der Verbindung des Phosphors mit dem Kalke gebildet.

Zieht man den in der Phosphorsäure enthaltenen Phosphor von dem in der Verbindung enthaltenen ab, so erhält man die Quantität des mit Calcium verbundenen. Jedes in der Phosphorsäure enthaltene Aequivalent Sauerstoff entspricht einem mit Phosphor verbundenen Aequivalente Calcium, und die Differenz zwischen dem Totalgewicht des in dem gewöhnlichen Phosphorcalcium enthaltenen Kalkes, und dem des in der Phosphorsäure enthaltenen Sauerstoffs mit dem des an Phosphor gebundenen Calciums, giebt die Menge des an Phosphorsäure gebundenen Kalkes. Der Versuch giebt:

Phosphorsäure 23,50,

woraus man berechnet:

An Phosphorsäure gebundener Kalk 18,28

Digitized by Google

Mit Calcium verbundener Phosphor 25,91
Mit Phosphor verbundenes Calcium 32,27.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung nach Aequivalenten, so findet man, dafs das Phosphorcalcium aus 2 Aeq. neutralem phosphorsaurem Kalke und 5 Aeq. Phosphorcalcium, und letzteres wieder aus 1 Aeq. Phosphor und 2 Aeq. Calcium besteht : 2 (PO_5, 2 CaO) + 5 P Ca_2.

Um die Menge des festen und gasförmigen Phosphorwasserstoffs, welcher beim Behandeln des Phosphorcalciums mit Salzsäure entsteht, zu erfahren, wurde der erhaltene feste Phosphorwasserstoff in Phosphorsäure übergeführt und als solche bestimmt. Es fand sich nun, dafs in der Lösung doppelt so viel Phosphorsäure wie in vorigem Versuche enthalten war, ein Beweis, dafs der Phosphor des Phosphorcalciums in zwei Theile zerfiel; 3 Aeq. desselben verbinden sich mit 9 Aeq. Wasserstoff zu gasförmigem, die zwei andern mit 1 Aeq. Wasserstoff zu festem Phosphorwasserstoff.

7 (P, 2 CaO) + 10 ClH = [2 (PO_5, 2 CaO) + 5 P Ca_2] + 10 ClH = 2 (PO_5, 2 CaO) + 10 Cl Ca + P_2 H + 3 PH_3.

Von den Phosphorwasserstoffen. — Nach dem Vorhergehenden scheint die Existenz einer zwischen der gasförmigen und festen stehenden Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff nicht unwahrscheinlich. Man bemerkt in der That, dafs die Elemente des festen Phosphorwasserstoffs und die des gasförmigen durch Behandeln des Phosphorcalciums mit Salzsäure erhaltenen addirt, einen intermediären Körper von einfacher Zusammensetzung geben, in welchem der Wasserstoff das Calcium in dem Phosphorcalcium ersetzte. Eine Menge von Körpern, wie Bromwasserstoffsäure, Salzsäure, Phosphorchlorür, arsenige Säure, gepulverter schwefelsaurer Kalk, würden diesen Körper durch Contact zersetzen, eben so wie sie augenblicklich aus selbstentzündlichem Gase den festen Phosphorwasserstoff ausscheiden, wonach es seine Selbstentzündlichkeit verloren hat.

Das Wasser beschleunigt die Abscheidung der gelben Materie, doch nicht in so hohem Grade wie die angeführten Körper, daher ist auch das aus Phosphorcalcium und Wasser bereitete Gas immer noch selbstentzündlich, während das durch Salzsäure bereitete, wie oben angeführt, nicht selbstentzündlich ist. Nach genauer Erwägung sieht man ein, dafs der wahrscheinliche Zustand des neuen Körpers der flüssige ist; seine Tension machte es so möglich, von einem Gasstrome mitgerissen zu werden, während er doch gröfstentheils, der zersetzenden Wirkung des Wassers, des Kalkes, des Phosphorcalciums selbst ausgesetzt, zurückbliebe.

Da ich bei allmäligem Zusatze von Phosphorcalcium zu sehr verdünnter Salzsäure eine pechartige, an der Luft sich plötzlich entzündende Materie, welche ein Phosphorwasserstoff seyn mufste, entstehen sah, so schien mir die Existenz eines flüssigen Phosphorwasserstoffs nicht mehr unwahrscheinlich, und ich suchte ihn darzustellen und die Bedingungen seiner Entstehung auszumitteln.

Die Experimente wurden an einem dunkeln Orte vorgenommen und zuerst bestimmt, bei welchem Punkte das Gas die Selbstentzündlichkeit im höchsten Grade besitzt, hierauf der neue Phosphorwasserstoff daraus dargestellt. Ich setzte selbstentzündliches Gas verschiedenen Temperaturen aus und bestimmte dann die Minima des Gases, welche man in jedem Falle nöthig hatte, um ein gleiches Volum Wasserstoffgas selbstentzündlich zu machen. Ich fand, dafs das Gas diese Eigenschaft zwischen 60 — 70° im höchsten Grade besitzt.

Bei einem dieser Versuche bemerkte ich, als ich den Apparat einen Augenblick verlassen hatte, bei meiner Rückkehr eine farblose Flüssigkeit, welche sich in kleinen Tröpfchen auf den innern Wänden des Entwickelungsgefäfses abgesetzt hatte. Diese Flüssigkeit hatte ein so starkes Lichtbrechungsvermögen, dafs ich darauf aufmerksam wurde. Sie wurde bald gelb, dann

undurchsichtig und liefs endlich festen Phosphorwasserstoff zurück. Diefs war der gesuchte Phosphorwasserstoff.

Eigenschaften des flüssigen Phosphorwasserstoffs. — Er ist flüssig farblos und wird bei — 20° noch nicht fest, bei + 30 oder + 40° scheint er sich unter Zersetzung zu verflüchtigen. Er besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen, ist unlöslich in Wasser. Alkohol und Terpentinöl scheinen ihn zu lösen, aber er zersetzt sich schnell in der Lösung. An der Luft brennt er mit intensiv weifser Flamme unter Verbreitung dichter weifser Dämpfe. Durch das Licht wird er in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zersetzt. Ein Gramm davon machte 500 Grm. nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich, wobei es alle andern Eigenschaften des selbstentzündlichen hatte. Alle brennbaren Gase wurden, damit gemischt, selbstentzündlich.

Der flüssige Phosphorwasserstoff wird wie Wasserstoffhyperoxyd etc. von vielen Substanzen durch Contact zersetzt. Eine unendliche Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs wird durch einen *Cubiccentimeter* salzsaures Gas zersetzt.

Wahrscheinlich verdankt die flüssige Verbindung diesem Verhalten ihre Selbstentzündlichkeit, denn bringt man in selbstentzündliches Gas eine kleine Quantität mit vieler Kohlensäure verdünnte Luft, so setzt sich augenblicklich die gelbe Materie ab, das Gas ist dann nicht mehr selbstentzündlich und man findet darin dieselbe Menge Sauerstoff, welche man hinzugebracht hat, wieder.

Die Kohlensäure ist hierbei ganz indifferent. Hiernach könnte man annehmen, dafs die Selbstentzündung des Gases durch die bei der Zersetzung an der Luft entstehende Wärme bedingt werde. Alle Körper, welche auf den gasförmigen Phosphorwasserstoff zersetzend wirken, üben gleiche Wirkung auf den flüssigen aus.

Darstellung des flüssigen Phosphorwasserstoffs. — Man nimmt eine dreihalsige Woulf'sche Flasche von ½ Liter In-

Digitized by Google

hält und befestigt im mittleren Tubus eine 1 Centim. weite und 30 Centim. lange Glasröhre, so dafs sie etwas vom Boden absteht. In den zweiten Tubus pafst man eine zweimal in einem rechten Winkel gebogene Röhre, welche in Wasser getaucht ein Sicherheitsrohr vorstellt. In den dritten pafst man eine Röhre von $\frac{1}{2}$ Centim. Durchmesser, welche zuerst als Condensator, dann als Vorlage dient; sie ist Uförmig gebogen, so dafs sie 10 — 15 Centim. tief in eine Kältemischung getaucht werden kann. Der aus der Mischung hervorragende Theil wird in einem nicht zu spitzen Winkel umgebogen und nicht weit vom Ende in kurzen Zwischenräumen zweimal etwas ausgezogen, um zu Ende der Operation die Flüssigkeit hineinzubringen, worauf man die ausgezogenen Stellen abschmilzt.

Man füllt nun die Flasche zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser und stellt sie in ein auf 60 — 70° erhitztes Wasserbad. Man verstopft die letzterwähnte Röhre und wirft durch die mittlere einige Stücke Phosphorcalcium in die Flasche. Das entstehende Gas verbrennt und treibt die Luft durch die Sicherheitsröhre aus. Man öffnet nun die Uförmige Röhre und trägt allmälig 30 — 40 Grm. Phosphorcalcium in die Flasche; schon nach einigen Augenblicken bemerkt man in dem mit der Flasche in Verbindung stehenden Theile der Röhre ölartige Tropfen. Nach 15 — 20 Minuten unterbricht man den Versuch, denn zugleich mit dem Phosphorwasserstoff condensirt sich auch Wasser, welches oft die Röhre verstopft. Man schmilzt nun die dem Ende der Röhre nächste Verengerung zu, nimmt die Röhre aus der Flasche und hält sie mit einem (um sich nicht zu verbrennen) mit Kautschuk umgebenen Finger so zu, dafs noch etwas Gas entweichen kann. Man erwärmt dann die Röhre etwas mit der Hand, um die durch das Eis getrennte Flüssigkeit vereinigen zu können, stellt nachher die Röhre wieder in die Kältemischung, um alles Wasser zurückzuhalten, und läfst dann die Flüssigkeit in den zugeschmolzenen Theil der Röhre laufen. Man schmilzt nun die

zweite Verengerung ebenfalls zu. Durch eine gut geleitete Operation erhält man so bis 2 Grm. der Flüssigkeit.

Zusammensetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs. — Durch Zersetzung dieses Körpers unter einer graduirten, mit Quecksilber gefüllten Glocke durch den Einflufs von Wärme und Sonnenstrahlen, erhielt ich im Mittel aus 100 Theilen des flüssigen Phosphorwasserstoffs : 61,800 gasförmigen und 38,200 festen Phosphorwasserstoff. In Aequivalenten berechnet, erhält man genau 3 Aeq. gasförmigen 3 PH_3 auf 1 Aeq. festen Phosphorwasserstoff. 3 PH_3 + P_2 H = 5 PH_2.

Nach der Zusammensetzung des Phosphorcalciums, sowie nach seinem eigenen Verhalten, wäre es vielleicht angemessener, den flüssigen Phosphorwasserstoff durch 5 PH_2, anstatt durch PH_2 zu bezeichnen *).

Die *Bildung* des flüssigen Phosphorwasserstoffs wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$2\,(PO_5,\ 2\,CaO) + 5\,P\,Ca_2 + 10\,HO = 2\,(PO_5,\ 2\,CaO) + 10\,CaO + 5\,PH_2.$$

Ein Theil des flüssigen Körpers zersetzt sich, der andere geht mit dem gasförmigen Phosphorwasserstoff über und kann durch Erkältung erhalten werden. Ob das Gas bei starker Kälte noch selbstentzündlich ist, weifs ich nicht, nur so viel, dafs Phosphorcalcium in eine Mischung von Eis und Salz geworfen, nicht selbstentzündliches Gas entwickelt.

Allgemeine Eigenschaften des festen Phosphorwasserstoffs. — Frisch bereitet ist er gelb, durch das Licht orangegelb werdend, geruchlos. Bei 200° entzündet er sich, ebenso wenn er auf einem Ambose mit einem Hammer geschlagen wird. Trockne Luft verändert ihn bei gewöhnlicher Temperatur nicht, feuchte aber mit der Zeit. In Wasserstoffgas erhitzt, destillirt er unter

*) Es mufs bemerkt werden, dafs PH_2 das Amid des Phosphors ist, seine Selbstentzündlichkeit an der Luft erklärt bis zu einem gewissen Grade jene des Kakodyls, besonders wenn man dafür die Formel : $C_4\ H_4$, AsH_2 annimmt.

Zersetzung und giebt gasförmigen Phosphorwasserstoff. Das Product färbt sich anfangs orangeroth, bei höherer Temperatur destillirt Phosphor, die Farbe wird schwarzgrau, und bei längerm Erhitzen verschwindet die Materie vollständig. Wäre in dem festen Phosphorwasserstoffe Phosphoroxyd vorhanden, so müfste sich dieses hierbei durch das Undurchsichtigwerden des Glases an der Stelle, wo die Materie lag, zu erkennen gegeben haben. Chlor würde man durch Behandeln des Körpers mit Salpetersäure und Zusatz von Silberlösung erkannt haben. Nach meinen bisherigen Beobachtungen wird der feste Phosphorwasserstoff blofs von dem flüssigen gelöst. Chlor, Phosphorchlorid, Schwefelsäure etc. zersetzen ihn augenblicklich.

Eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol löst ihn unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff mit etwas freiem Wasserstoffe gemischt, und es bleibt eine rothe, sich bald verändernde Flüssigkeit. Nach einigen Stunden entfärbt sie sich unter Ausscheidung von Wasserstoff und eines unterphosphorigsauren Salzes. Durch Erhitzen tritt diese Zersetzung sogleich ein.

Wasser bewirkt in der rothen Lösung einen schmutziggelben, Säuren einen grüngelben Niederschlag, das Hydrat des von Le Verrier beschriebenen Phosphoroxyds.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd zusammengebracht, giebt der feste Phosphorwasserstoff mit metallischem Kupfer gemischtes Phosphorkupfer. Mit chlorsaurem Kali detonirt der feste Phosphorwasserstoff durch Schlagen oder Erwärmen mit Heftigkeit; weniger heftig mit Silberoxyd und gefälltem Quecksilberoxyd. Mit Kupferoxyd gemischt explodirt er in der Wärme oft ebenfalls sehr heftig, defshalb müssen alle Versuche mit diesem Körper mit grofser Vorsicht angestellt werden.

Zusammensetzung des festen Phosphorwasserstoffs. — Ein bestimmtes Gewicht des Körpers wurde in einer Platinschale bei Gegenwart von reinem Bleioxyd oxydirt und gewogen. Durch

die Gewichtszunahme wurde die Phosphorsäure und daraus der Phosphor berechnet. Der Wasserstoff wurde aus der Differenz berechnet. 100 Theile des Körpers enthielten hiernach:

Phosphor	98,58
Wasserstoff	1,42.

Der Wasserstoff wurde dann direct durch Glühen des Körpers mit Kupfer und Messen des erhaltenen Wasserstoffgases bestimmt. Mehrere Analysen gaben übereinstimmend folgendes Resultät:

Phosphor	98,409
Wasserstoff	1,591.

Behandelt man festen Phosphorwasserstoff mit einem Ueberschusse von Chlor, so erhält man Phosphorchlorid und Salzsäure. Wendet man statt Chlorgas Chlorwasser an, so zersetzt sich das zuerst gebildete Phosphorchlorid, bei der Gegenwart von Wasser, in Phosphorsäure und Salzsäure. Im Ganzen verliert die Auflösung des Chlors hierbei auf 1 Aeq. Phosphor 5 Aequivalente, und auf 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Chlor, so dafs sie, die Zusammensetzung des festen Phosphorwasserstoffs P_2 H angenommen, 11 Aeq. Chlor verlieren mufs. Auf diesem Verhalten beruht folgender Versuch:

Eine bekannte Menge sauren chromsauren Kalis wurde mit Salzsäure behandelt und das entstandene Chlor sorgfältig in einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak und Chlorbarium aufgefangen; der entstandene schwefelsaure Baryt wurde gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen.

Dieselbe Operation wurde unter Zusatz einer bestimmten Menge des festen Phosphorwasserstoffs wiederholt; der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt war eben so grofs, wie oben, die Differenz aber entsprach genau 11 Aeq. Chlor, wodurch die ersten Resultate bestätigt werden *).

---

*) Diese Versuche sind im Original nicht verständlicher wie in der Uebersetzung; chromsaures Kali giebt mit Salzsäure Chlorchromsäure, aber kein Chlor. D. R.

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen zog ich den Schlufs, dafs der feste Phosphorwasserstoff aus 2 Aeq. Phosphor und 1 Aeq. Wasserstoff besteht.

Darstellung. Am einfachsten stellt man den festen Phosphorwasserstoff durch Behandeln des Phosphorcalciums mit concentrirter Salzsäure in der Wärme bei Abschlufs der Luft dar. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so wäscht man den unlöslichen Rückstand aus und trocknet ihn im luftleeren Raume. Man erhält ihn auch durch Einleiten des selbstentzündlichen Gases in concentrirte Salzsäure, man mufs jedoch dabei die Verstopfung der Gasleitungsröhre zu verhüten suchen.

Grüner Phosphorwasserstoff. — Dieser scheint mit dem gelben isomer zu seyn. Man erhält ihn aus dem von der Bereitung des selbstentzündlichen Gases gebliebenen Rückstande. Er ist grün und wird in der Hitze zersetzt. Wie den gelben Phosphorwasserstoff, löst ihn eine alkoholische Kalilösung vollständig unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff; die Flüssigkeit ist blutroth. Durch Kochen mit Salzsäure werden weder seine Eigenschaften noch seine Farbe geändert.

Die Analysen dieses Körpers kamen denen des gelben Phosphorwasserstoffs zwar nahe, ich erhielt aber immer etwas weniger Wasserstoff, und es blieb immer ein weifser, die Gegenwart des Phosphoroxyds anzeigender Rückstand.

Die Gegenwart dieses Oxydes ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, dafs sich bei der Darstellung des selbstentzündlichen Gases zuerst Kalk und flüssiger Phosphorwasserstoff bilden; letzterer zerlegt sich in gasförmigen und festen, und dieser wieder in Berührung mit Kalk und Wasser, analog der Zersetzung durch Kali, in gasförmigen Phosphorwasserstoff und Phosphoroxyd; bei weiterer Einwirkung entsteht aus dem Phosphoroxyde, unter Entwickelung von Wasserstoff, unterphosphorige Säure

Hieraus erklären sich alle Veränderungen, welche der selbst-

Digitized by Google

entzündliche Phosphorwasserstoff bei seiner Bereitung erleidet, es erklärt sich, warum die Selbstentzündlichkeit im Anfange des Versuches so grofs ist, dann immer bis zum Verschwinden abnimmt, während die Quantität des freien Wasserstoffs immer zunimmt und endlich blofs reiner Wasserstoff erscheint. Es erklärt sich, warum in jedem Momente der Operation der feste Phosphorwasserstoff und der Kalk beständig in umgekehrtem Verhältnisse zu dem freien Wasserstoffe und dem unterphosphorigsauren Salze stehen.

Es folgt hieraus, dafs durch Einwirkung eines Alkalis auf einen festen Phosphorwasserstoff Phosphorwasserstoffgas entsteht; die unterphosphorige Säure verdankt ihre Gegenwart nur dem freien Kalke, denn sie bildet sich nicht, sobald das Alkali durch eine starke Säure neutralisirt wird.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff. — Wir haben gesehen, dafs sich der nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoff durch Behandeln von Phosphorcalcium mit rauchender Salzsäure bildet, und diefs ist auch der beste Weg, um ihn sich in gröfsern Quantitäten darzustellen; man mufs aber dann das Gas zuerst mit Salzsäure, dann mit verdünnter Kalilauge waschen. Es ist denn vollkommen rein, nicht selbstentzündlich und wird von Metalllösungen vollständig absorbirt. Bei der Bereitung dieses Gases mufs man alle Luft durch einen Strom von Kohlensäure sorgfältig aus dem Apparate austreiben, weil sonst gefährliche Explosionen entstehen können.

Ich werde nun noch zeigen, dafs dieses Gas durch den Einflufs gewisser Agentien selbstentzündlich wird.

Zur Unterstützung seiner Hypothese, dafs der selbstentzündliche und der nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoff isomer seyen und beide in einander übergeführt werden können, hat H. Rose vorzüglich die Eigenschaft angeführt, mit gewissen Chlormetallen identische Verbindungen zu bilden, so dafs diese

beim Zersetzen durch Wasser ein nicht von selbst, durch Ammoniakflüssigkeit aber ein sich entzündendes Gas entwickeln.

Nach Wiederholung dieser Versuche glaube ich ihre einfache Erklärung gefunden zu haben. Das reine, von der flüssigen Verbindung freie Phosphorwasserstoffgas ist zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei geringer Erhöhung derselben entzündlich. Es entzündet sich schon bei 100°.

Eine solche Temperaturerhöhung entsteht nun aber bei der Zersetzung der Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Chlorzinn und Chlortitan durch Ammoniakflüssigkeit. Erkältet man das über Quecksilber abgesperrte Gas während der Zersetzung nur einen Augenblick, so verliert es seine Selbstentzündlichkeit an der Luft.

Das durch Wasser aus den vorhergehenden Verbindungen entwickelte Gas entzündet sich nach Rose nicht von selbst an der Luft. Nimmt man zur Zersetzung vieles Wasser, so hat diefs seine Richtigkeit, weil das Wasser dem Gase die zur Entzündung nöthige Wärme entzieht, bringt man aber eine gröfsere Menge der Verbindung mit wenig Wasser zusammen, so erhitzt sich die Masse und es entwickelt sich selbstentzündliches Gas.

Ebenfalls ein Effect der Wärme ist, dafs sich nicht selbstentzündliches Gas entzündet, wenn es bei Zutritt der Luft mit den Chloriden des Zinns, Antimons und Titans, mit Schwefelsäure, Salpetersäure und selbst Stickoxyd, überhaupt energisch darauf einwirkenden Substanzen, in Berührung kommt.

Schlufsfolgerungen.

Aus vorstehenden Resultaten ziehe ich folgende Schlüsse:

1) Dafs in dem Phosphorcalcium der Phosphor zum Kalke in demselben Verhältnisse, wie im neutralen phosphorsauren Kalke steht: P, 2 CaO.

2) Dafs der Phosphor darin in zwei Zuständen enthalten ist, und zwar als Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk und dann für sich in Verbindung mit Calcium.

Digitized by Google

3) Dafs das darin enthaltene phosphorsaure Salz neutral und das Phosphormetall eine Verbindung von 5 Aeq. Phosphor mit 10 Aeq. Calcium ist: $2\ (PO_5\ 2\ CaO) + 5\ PCa_2$.

4) Dafs beim Behandeln desselben mit Wasser 10 Aeq. Calcium sich mit 10 Aeq. Sauerstoff verbinden, und durch 10 Aeq. Wasserstoff, welche einen neuen Phosphorwasserstoff bilden, vertreten werden: $2\ (PO_5\ 2\ CaO) + 5\ PCa_2 + 10\ HO = 2\ (PO_5\ 2\ CaO) + 10\ CaO + 5\ PH_2$.

5) Dafs der neue flüssige, sehr entzündliche Phosphorwasserstoff dem Wasserstoffhyperoxyde, dem Wasserstoffschwefel und den nitroschwefelsauren Salzen an die Seite gestellt werden mufs.

6) Dafs sich der flüssige Phosphorwasserstoff in festen und gasförmigen spaltet.

7) Dafs der feste Phosphorwasserstoff keine Verbindung von gleichen Aequivalenten Phosphor und Wasserstoff, sondern von 2 Aeq. Phosphor mit 1 Aeq. Wasserstoff ist.

8) Dafs die Formel der freiwilligen Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs $5\ PH_2 = P_2H + 3\ PH_3$ ist.

9) Dafs man in Folge dieser Zersetzung dem flüssigen Phosphorwasserstoff besser die Formel $5\ PH_2$ anstatt PH_2 giebt.

10) Dafs eine kleine Quantität dieses flüssigen Körpers hinreicht, um das Phosphorwasserstoffgas selbstentzündlich zu machen.

11) Dafs die flüssige Verbindung diese Eigenschaft allen brennbaren Gasen mittheilen kann.

12) Dafs in allen andern Fällen die scheinbare Selbstentzündlichkeit des Gases nur durch eine augenblickliche Temperaturerhöhung bei Gegenwart der Luft hervorgebracht wird.

13) Dafs sich bei Bereitung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs aus Phosphorcalcium mit Wasser, zu gleicher Zeit Kalk und flüssiger Phosphorwasserstoff bildet.

14) Dafs sich dann die entstandene Flüssigkeit in zwei

Theile theilt; der eine zersetzt sich freiwillig und giebt festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff, in welchem letztern der andere Theil der flüssigen Verbindung sich verflüchtigt und ihm die Selbstentzündlichkeit verleiht.

15) Dafs sich der feste Phosphorwasserstoff bei Gegenwart eines freien wässerigen Alkalis, in gasförmigen Phosphorwasserstoff und Phosphoroxyd verwandelt.

16) Dafs sich das Phosphoroxyd unter denselben Umständen unter Entwickelung von Wasserstoff in unterphosphorige Säure verwandelt.

17) Dafs man diesem Verhalten die Verschiedenheit des selbstentzündlichen Gases, welches sich bei derselben Operation entwickelt, zuschreiben mufs.

18) Dafs sich, wenn man das entstandene Alkali sogleich durch eine starke Säure neutralisirt, nur reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, ohne Beimischung von freiem Wasserstoffe und eine proportionale Menge festen Phosphorwasserstoffs, jedoch kein unterphosphorigsaures Salz bildet. (Ann. de Chim. et de Phys. III. sér. T. XIV p. 5.)

Ueber die harnsauren Sedimente;
von *W. Heintz.*

Die harnsauren Sedimente, welche sich aus erkaltendem saurem Harn entweder sogleich oder nach mehreren Stunden abscheiden, müssen, vom chemischen Gesichtspunkte aus betrachtet, in zwei Klassen getheilt werden. Einmal findet man ein körniges schweres, sich fest auf den Boden legendes, unter dem Mikroscop betrachtet, deutliche Krystallform zeigendes Sediment, das, die geringe Menge Farbstoff abgerechnet, aus

Harnsäure besteht, die unter Umständen nur sehr geringe Mengen einer Basis enthalten kann. Dann aber, und ich habe diese Form häufiger gesehen, als die eben genannte, setzt sich nicht selten aus dem Harn ein in seinen physikalischen Eigenschaften durchaus davon verschiedenes Sediment ab. Dieses legt sich nicht fest auf den Boden des Gefäfses, wird durch Schütteln sehr leicht durch die ganze Flüssigkeit vertheilt, und zeigt sich, unter dem Mikroscop betrachtet, als ein höchst feines amorphes Pulver, dem nur zuweilen Kryställchen von Harnsäure beigemengt sind. Sehr leicht unterscheidet sich dieses Sediment von dem aus reiner Harnsäure bestehenden aufserdem dadurch, dafs es, wenn der durch dasselbe getrübte Harn erwärmt wird, sich darin vollkommen auflöst, und beim Erkalten desselben sich wieder daraus abscheidet, während jener zuerst genannte Bodensatz des Harns gar nicht oder doch nur unmerkbar von dem erwärmten Harn aufgelöst wird. Es ist zuweilen aber selten vollkommen weifs, meistens hat es eine rosenrothe oder mehr dunkelrothe Farbe; zuweilen ist es gelblich gefärbt, welche Verschiedenheiten von den Farbstoffen abhängen, die in dem Harn vorhanden sind, und die durch dasselbe zum Theil mit niedergerissen werden.

Die Natur dieses Sediments ist schon lange ein Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Dessenungeachtet hat man bis jetzt noch nicht eine der vielen darüber aufgestellten Ansichten allgemein als die richtige angenommen, obgleich die, wonach es eine Verbindung von Harnsäure mit Ammoniak seyn soll, in welche eine geringe Menge eines färbenden Stoffs eingeht, die am meisten verbreitete ist.

Die Frage nach der Zusammensetzung desselben hängt mit der über die Art, wie die Harnsäure im Harn aufgelöst enthalten, so eng zusammen, dafs man bei geschichtlicher Anführung aller der Meinungen, welche bisher darüber geherrscht haben, beide nicht trennen kann.

Proust hielt dieses Sediment, besonders das röthlich gefärbte, zuerst für eine eigene Säure, die er »acide rosacique« nannte, überzeugte sich aber später, dafs es wesentlich aus Harnsäure bestehe, nur mit einem eigenthümlichen Farbstoff verunreinigt. Prout*) erklärte es darauf für harnsaures Ammoniak, das durch Verbindung mit verschiedenen Farbstoffen die oben erwähnten verschiedenen Färbungen erhielte, und glaubte defswegen, die Harnsäure sey als Ammoniaksalz im Harn aufgelöst. Dieser Meinung schlofs sich Donnó**) an, der sich besonders auf die Auflöslichkeit dieses Sediments beim Erwärmen des Urins stützte.

Gegen diese Ansicht trat zuerst Quévenne***) auf, der es entweder für ein Hydrat der Harnsäure oder für eine Verbindung derselben mit einem Farbstoffe erklärte, in der wohl geringe Mengen von Ammoniak sich vorfinden könnten, jedoch nur als unwesentliche Beimischung.

Wetzlar†), der Schultens††) Angabe, dafs kaustisches Ammoniak die Harnsäure nach einigen Stunden so vollständig aus dem Harne fälle, dafs in der filtrirten Flüssigkeit durch eine Säure keine Fällung mehr erhalten werden könne, bestätigt fand, konnte defshalb das amorphe Sediment nicht für harnsaures Ammoniak halten. Er glaubte vielmehr, dafs Natron die Basis sey, woran die Harnsäure in demselben gebunden sey, ohne sich jedoch auf directe Versuche zu stützen, sondern allein aus dem Grunde, weil er das Natron für das eigentliche thierische Alkali hielt. Denn der einzige Versuch, den er anführt, und der darin

*) W. Prout, On the nature and treatment of stomach and renal diseases. London 1843 S. 188.

**) L'Héritier, Chimie pathologique. 1842. S. 438.

***) Ibid. S. 438.

†) Wetzlar, Beitrag zur Kenntnifs des menschlichen Harnes und der Entstehung der Harnsteine. S. 18.

††) Neues Journal der Chemie Bd. III S. 347.

bestand, dafs er eine Auflösung von harnsaurem Natron in Harn gofs und den Harn erkalten liefs, wobei ein dem amorphen Sediment ganz ähnlicher Niederschlag sich bildete, der aus Harnsäure und Natron, nebst etwas rothem Farbstoff bestand, beweist nur die Möglichkeit, nicht die Nothwendigkeit, dafs das natürliche Sediment gleichfalls daraus bestehe. Uebrigens konnte das auf diese Weise erzeugte künstliche Sediment möglicher Weise Kalk oder Ammoniak den im Harn aufgelösten Salzen dieser Basen entnommen haben und auf diese Weise also nicht mehr reines Natronsalz gewesen seyn.

Duvernoy*) schrieb dem Farbstoff des Harns die Eigenschaft zu, die Harnsäure in Auflösung zu erhalten, und glaubte, dafs sie nur dadurch sich aus demselben niederschlage, dafs der Farbstoff eine Veränderung erleide. Er pflichtete daher Wetzlar bei, dafs das pulverförmige Sediment aus dem von diesem angegebenen Grunde nicht aus harnsaurem Ammoniak bestehen könne, hielt es aber auch nicht, wie dieser, für harnsaures Natron, sondern für Harnsäure, die nur durch den Harnfarbstoff verunreinigt wäre.

Hiergegen stellte Prout**) auf, dafs das von den Schlangen entleerte harnsäurehaltige Excret, das doch farblos sey, fast eben so löslich sey, wie das genannte Sediment. In diesem Falle könne also wenigstens Duvernoy's Ansicht nicht richtig seyn, und die Möglichkeit, dafs auch aus dem menschlichen Harn sich harnsaures Ammoniak abscheiden könne, sey dadurch unzweifelhaft, obgleich dem Farbstoffe wohl einige Mitwirkung bei der Auflösung der Harnsäure zuerkannt werden müsse.

Die Ansicht von Willis***), dafs der Grund der Auflö-

---

*) Duvernoy, Chemisch-medicinische Untersuchungen über den menschlichen Urin. 1835. S. 20.

**) A. a. O. S. 533.

***) Willis, Krankheiten des Harnsystems. 1841. S. 20.

Digitized by Google

sung der Harnsäure im Harn in ihrer chemischen Verbindung mit Wasser zu suchen sey, erledigt sich dadurch von selbst, dafs Fritzsche *) gezeigt hat, wie diese Verbindung es gerade ist, die stets zuerst entsteht, wenn die Harnsäure sich aus einer kalten Auflösung absetzt. Sie ist also eben so unlöslich wie die wasserfreie Harnsäure.

A. Becquerel **) tritt der Ansicht von Quévenne vollkommen bei, und hält mit ihm das amorphe Sediment für Harnsäure, die durch den Harnfarbstoff gefärbt, und der unter Umständen jedoch stets nur wenig harnsaures Ammoniak beigemengt sey.

Scherer ***) meint, wie Wetzlar, die Harnsäure sey als Natronsalz im Harn aufgelöst, setze sich aber amorph als reine Harnsäure durch Einwirkung der Milchsäure aus demselben ab. Die saure Reaction des noch nicht getrübten Harnes erklärt er dadurch, dafs die freie Säure desselben Milchsäure sey, die erst, wenn sie in einer gewissen Menge vorwalte, das harnsaure Natron, das er in der Auflösung enthalten annimmt, zersetzen könne. Der Vorgang bei der Sedimentbildung sey nun der, dafs das harnsaure Natron durch die anfangs vorhandene Milchsäure zum Theil zerlegt werde, die abgeschiedene Harnsäure aber noch, wie auch Duvernoy meinte, durch den Extractivstoff aufgelöst erhalten würde, bis dieser leicht zersetzbare Stoff sich so verändert hätte, dafs sie sich abscheiden müsse. Die freie Milchsäure, die nun im Verhältnifs zu ihr in gröfserer Masse als vorher wirke, zersetze dann wieder etwas harnsaures Natron, und so fort bis alle Harnsäure abgeschieden sey. Man sieht aber nicht ein, wefshalb die freie Milchsäure nach Abschei-

---

*) Pharmaceutisches Centralblatt. 1839. S. 206.

**) Becquerel, Sémiotique des urines. 1841. p. 45.

***) Scherer, Chemische und mikroscopische Untersuchungen zur Pathologie. 1843.

Digitized by Google

dung eines Theils der Harnsäure im Verhältnifs zu dieser in gröfserer Masse vorhanden seyn müsse. Denn so viel Atome dieser Säure abgeschieden werden, eben so viel Atome Milchsäure müssen sich mit dem Natron des harnsauren Natrons verbinden. Es würde nur dann wirklich der Fall seyn, wenn mehr Milchsäure im Harn vorhanden wäre, als Harnsäure, was Scherer durchaus nicht bewiesen hat, was vielmehr durch neuere Forschungen widerlegt ist.

Lipowitz *) ist gleichfalls der Meinung, dafs die Harnsäure durch die Milchsäure aus ihrer Verbindung mit Natron ausgetrieben werde. Er hat nämlich gefunden, dafs sie, wenn sie mit einer Auflösung eines milchsauren Salzes bis auf einige Grade über die Blutwärme erhitzt wird, sich auflöst, beim Erkalten aber sich wieder absetzt.

Simon **) spricht sich über das amorphe Sediment in der Art aus, dafs man daraus ersieht, er halte zwar das Vorkommen der amorphen Harnsäure für gewifs, aber für sehr selten.

Golding Bird ***) dagegen erklärt, niemals amorphe Harnsäure gesehen zu haben.

Alle diese Ansichten müssen durch den höchst wichtigen und Inhaltschweren Aufsatz von Liebig †): »Ueber die Constitution des Harns der Menschen und der fleischfressenden Thiere« eine mehr oder weniger vollständige Modification erleiden. Da nach Liebig's Untersuchung des gefaulten und nach meiner ††) des frischen Harns in ihm durchaus keine Milchsäure vorhanden

---

*) Simon's Beiträge zur physiologischen und pathologischen Chemie und Mikroscopie Bd. I S. 97.

**) Simon, Medicinisch-analytische Chemie Bd. II. S. 372.

***) Bibliothek des Auslandes für die organisch-chemische Richtung der Heilkunde von Eckstein. 1844. Heft II. S. 31.

†) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XL. S. 161.

††) Poggendorff's Annalen Bd. LXII. S. 602.

ist, so sind nothwendig die Ansichten, nach denen das Harnsäuresediment durch Einwirkung dieser Säure abgesondert werden soll, unrichtig. Liebig's Arbeit giebt uns bekanntlich den klarsten Aufschlufs über die Art, wie die Harnsäure in dem Harne aufgelöst ist, indem er zeigt, dafs phosphorsaures Natron die Fähigkeit hat, diese Säure in ziemlich bedeutender Menge aufzulösen, indem sich die Phosphorsäure und die Harnsäure in das vorhandene Natron theilen, und dafs diese Flüssigkeit sauer reagirt, wie der Harn. Ob aber das amorphe Sediment aus Harnsäure oder aus harnsauren Salzen bestehe, dafür ist sie nicht entscheidend. Denn nach den Thatsachen, die Liebig aufstellt, bleibt beides möglich. Da die Harnsäure nach ihm mittelst des phosphorsauren Natrons im Harn aufgelöst enthalten ist, so wäre sowohl der Fall denkbar, dafs dieses Salz sie beim Erkalten als solche wieder absetzt, wenn sie etwa nur in der Wärme einen Theil des Natrons des phosphorsauren Salzes an sich risse, beim Erkalten aber wieder fahren liefse, als auch der, dafs das saure phosphorsaure Natron in der Auflösung bliebe, während saures harnsaures Natron sich absetzte. Diese Frage zu erledigen und dadurch die Bildung der verschiedenen Harnsäuresedimente zu erklären, ist der Zweck dieser Arbeit.

Die Entscheidung derselben wird besonders durch die grofsen Schwierigkeiten sehr behindert, welche der directen Untersuchung des amorphen Sediments entgegenstehen, und die theils darin ihren Grund haben, dafs in dem auf einmal gelassenen Harn sich dem Gewicht nach nur äufserst wenig desselben absetzt, theils darin, dafs es beim Auswaschen zum grofsen Theil sich wieder auflöst und endlich darin, dafs es rein zu erhalten sehr schwer, ja es vom Farbstoff vollständig zu befreien, unmöglich ist. Die vielen Untersuchungen, welche ich mit dem genannten Sedimente angestellt habe, sind auf folgende Weise ausgeführt worden.

Der Harn wurde frisch gelassen filtrirt, oder wenn sich das Sediment schon gebildet hatte, vorher erwärmt, bis es sich wieder aufgelöst hatte und dann filtrirt. Das nach dem wieder erfolgten Erkalten sich abscheidende, in der Regel röthlich gefärbte Pulver wurde abfiltrirt, und so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durchaus frei von den Harnbestandtheilen gefunden wurde, mit Ausnahme der geringen Menge des Sediments, welches sich in demselben auflöste.

Das so erhaltene Pulver oder ein Theil desselben, wenn seine Menge zu diesem und dem sogleich anzuführenden Versuche hinreichte, wurde noch feucht in einem Uhrgläschen mit kaustischem Kali übergossen. Ein darüber gehaltener, mit Salzsäure befeuchteter Glasstab erzeugte in *allen* (wohl 20) Fällen deutliche Nebel von Salmiak. Diesen Versuch stellte ich stets in einem Zimmer an, das entfernt genug von meinem Laboratorium lag, als dafs man annehmen dürfte, die ammoniakalische Atmosphäre desselben hätte ihre Entstehung bedingt. Auch umgab sich der mit Salzsäure befeuchtete Glasstab, weder wenn er entfernt von dem Uhrgläschen gehalten, noch wenn er der zu dem Versuche angewendeten Kalilösung genähert wurde, mit Nebeln. Die Anwesenheit des Ammoniaks in dem genannten Sedimente ist daher durch den angegebenen Versuch erwiesen.

Der andere Theil des Sediments wurde getrocknet und verbrannt. Er lieferte stets eine im Verhältnifs zur untersuchten Verbindung nicht unbedeutende, aber sich nicht gleichbleibende Menge Asche. Ich erhielt in den verschiedenen Versuchen 4,26; 8,02; 3,20; 2,98; 5,63; 7,14; 6,20; 4,21; 3,61 pC. Asche. Diese untersuchte ich wegen der geringen Menge, in der sie in den einzelnen Fällen erhalten wurde (nur 0,002 — 0,006 Grammen), mit der gröfsten Vorsicht auf folgende Weise. Sie wurde mit wenigem kochendem Wasser ausgezogen, die alkalisch reagirende

Lösung abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen Wasser übergossen, damit erwärmt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Stets bemerkte ich hierbei eine, wenn auch nur geringe Gasentwickelung, ein Beweis, dafs die aufgelösten Basen vor dem Verbrennen der Substanz an organische Säure gebunden waren. Die Lösung wurde wieder zur Trockne abgedampft und vor dem Löthrohr mit den bekannten Vorsichtsmafsregeln auf Natron untersucht, welches ich in allen Fällen deutlich nachweisen konnte. Der Rest wurde zu einem Versuche, Kali mittelst Platinchlorid aufzusuchen, verwendet. In zwei Fällen war seine Gegenwart unzweifelhaft, obgleich es nur in höchst geringer Menge gefunden wurde.

Der Theil der Asche, welcher sich im Wasser nicht aufgelöst hatte, wurde mit Salzsäure, worin er sich unter Brausen auflöste, versetzt, die Auflösung ammoniakalisch gemacht, und zu der klar bleibenden Flussigkeit einige Tropfen einer Auflösung von Oxalsäure gefügt. Ich erhielt in allen Fällen einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit phosphorsaurem Natron in einem Falle einen schwachen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniaktalkerde.

Auf Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure habe ich diese Asche stets vergeblich untersucht.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dafs das fragliche Sediment an Basen stets Ammoniak, Natron und Kalk, zuweilen auch Kali und Magnesia enthält, und zwar an eine organische Säure gebunden. Diese Säure ist offenbar Harnsäure, wie es schon seit Proust's bekannter Arbeit über diesen Gegenstand allgemein angenommen ist. Auch ich habe mich durch viele Versuche davon überzeugt.

Es ist daher zweifellos, dafs das amorphe Sediment stets harnsaures Ammoniak, harnsaures Natron und harnsaure Kalkerde, seltener auch harnsaures Kali und harnsaure Magnesia enthält.

Scherer*) ist zwar der Meinung, dafs der kohlensaure Kalk, welchen auch er in der Asche dieses Sediments stets gefunden hat, von milchsaurem Kalk herrühre; indessen ist, wie erwähnt, gar keine Milchsäure im Harn enthalten, und wenn diefs auch der Fall wäre, so würde doch in den von mir untersuchten Sedimenten nicht irgend ein milchsaures Salz enthalten gewesen seyn können, da ich sie anhaltend mit Wasser ausgewaschen hatte, worin diese Salze bekanntlich sämmtlich auflöslich sind.

Der einzige Einwurf, welcher noch dagegen gemacht werden könnte, wäre, dafs der Stoff, welchem das Sediment seine Farbe verdankt, es sey, der die in der Asche gefundenen Basen gebunden hält. Diese Ansicht kann zwar nicht dadurch widerlegt werden, dafs der Farbstoff keine Säure sey, oder wenigstens eine weit schwächere als die Harnsäure; denn wir wissen leider über seine Natur zu wenig. Die Ursache dieser Unbekanntschaft mit seinen Eigenschaften ist aber zugleich der Grund, auf welchen ich mich stütze, indem ich diesen Einwurf als unbegründet zurückweise. Er ist nämlich in zu geringer Menge im Harnsediment vorhanden, um die Anwesenheit von bis 8 Procenten allein feuerbeständiger Basen zu erklären. Aufserdem habe ich aber auch einmal ein fast vollkommen weifses Sediment untersucht, welches von allen oben angeführten gerade am meisten feuerbeständige Basen enthielt, nämlich 8,02 pC., unter denen auch Kali sich befand.

Wenn es nun hierdurch erwiesen ist, dafs das amorphe Sediment stets salzartige Verbindungen der Harnsäure enthält, so fragt es sich jetzt, ob es in der That nur aus harnsauren Salze besteht, oder ob, auch wenn das Mikroscop keine Krystalle mehr von Harnsäure nachweist, dennoch diese Säure im freien Zustande in demselben vorkomme.

---

*) Chemische und mikroscopische Untersuchungen zur Pathologie. 1843. S. 4.

Digitized by Google

Diese Frage ist weit schwieriger zu entscheiden als die eben erledigte. Wenn man einen vollkommen reinen Stoff und diesen in hinreichender Menge zur Untersuchung hätte, so würde man zu ihrer Beantwortung unzweifelhaft zur quantitativen Analyse desselben schreiten. Man kann aber, wie ich schon oben anführte, das Sediment nicht vollständig von seinem Farbstoff befreien.

Für jetzt will ich zuerst die Gründe besprechen, welche für die Ansicht angeführt worden sind, als bestünde das amorphe Sediment auch nur zum Theil aus Harnsäure. Die Gründe, welche Quévenne bestimmte, diese Ansicht aufzustellen, kann ich leider nicht angeben, also auch nicht direct widerlegen, weil mir die Originalarbeit desselben nicht zu Händen gekommen ist. Ich kann nur das anführen, was L'Héritier *) darüber sagt. Danach scheinen die Gründe für seine Ansicht nur gewesen zu seyn, dafs sowohl die Auflöslichkeit des Sediments in der Wärme, wie auch die Abscheidung der Harnsäure aus dem Harn durch eine stärkere Säure, sich eben so gut mit der Ansicht vertrüge, dafs sie als harnsaures Salz, als mit der, dafs sie als reine Harnsäure darin enthalten sey. Die Art und Weise, wie Quévenne diese letztere Meinung vertheidigen will, giebt L'Héritier leider nicht an.

Duvernoy **) welcher, wie ich schon oben erwähnte, der Meinung war, dafs der Farbstoff des Harns die Auflöslichkeit der Harnsäure bedinge, giebt einige Gründe gegen die Annahme, dafs diese Säure an ein Alkali gebunden im Harn enthalten sey, an, die nach ihrer Widerlegung durch Liebig's eben erwähnte Arbeit uns jetzt wenig interessiren können. Merkwürdig ist aber, dafs sein Versuch, den er als für seine Ansicht sprechend

---

*) L'Héritier. Traité de chimie pathologique S. 438.

**) Chemisch-medicinische Untersuchungen über den menschlichen Harn. 1835. S. 19.

anführt, direct zur Bestätigung der Liebig'schen Ansichten dienen kann.

Er löste nämlich reine krystallisirte Harnsäure in kochendem Wasser auf und setzte so viel Harnfarbstoff hinzu, dafs die Farbe der Auflösung die eines etwas concentrirten Urins war, und beobachtete nun oft keine Fällung beim Erkalten desselben. Auch beim Zusatz einer Säure schied sie sich erst nach einigen Stunden aus. Diese Erscheinung erklärt er durch die auflösende Kraft, welche der Farbstoff auf die Harnsäure ausübt. Der Harnfarbstoff, welchen er zu diesem Versuche anwendete, war auf folgende Weise bereitet worden. Den zum Extract eingedampften Harn zog er mit absolutem Alkohol aus und stellte nach dem Abdampfen die gelöste Masse zur Krystallisation hin, dann liefs er den flüssigen Theil in Papier einziehen und erhielt aus diesem durch Auslaugen mit Wasser und Abdampfen den Farbstoff. Dieser mufste aber neben anderen Stoffen auch noch Phosphorsäure enthalten. Denn schon Vauquelin *) und Henry **), ja Duvernoy ***) selbst haben die Gegenwart der Phosphorsäure im alkoholischen Auszuge des Harnextracts nachgewiesen. Mag sie nun im freien Zustande darin enthalten seyn, oder im gebundenen, so mufs sie dadurch zur Auflösung der Harnsäure nothwendig beitragen, dafs sie sich mit dem Ammoniak, welches aus dem vorhandenen Harnstoff sich erzeugt haben mufste, verbindet, und so zur Bildung eines basisch phosphorsauren Alkalisalzes Anlafs giebt. Der aus dem Harnsediment selbst durch Auskochen mit Alkohol erhaltene Extractivstoff gab ihm daher nicht dasselbe Resultat, weil dieser offenbar von Phosphorsäure wie von Harnstoff frei war. Den Schlufs, welchen Duvernoy

*) Annales du Museum d'histoire naturelle Bd. XVII S. 133.

**) Journal de pharmacie Bd. XV S. 228.

***) A. a. O. S. 24.

aus seinem Versuche für die Zusammensetzung des amorphen Harnsediments zieht, ist daher vollkommen unbegründet. Es folgt daraus durchaus nicht, dafs das Sediment nur eine Verbindung der Harnsäure mit dem Extractivstoff sey.

Becquerel *) führt als Grund, wefshalb er der schon angeführten Meinung von Quévenne über die Zusammensetzung desselben beitritt, folgendes an. Wenn ein solches Sediment von dem Harn abfiltrirt und einige Male mit Wasser, zuletzt aber mit Alkohol ausgewaschen wird, so soll es nach ihm auf einem Objectgläschen mit Chlorwasserstoffsäure vermischt durchaus nicht seine Form verändern, während man doch erwarten sollte, dafs, wenn es ein harnsaures Salz wäre, Harnsäure in Krystallen abgeschieden werden müfste. Manchmal hat Becquerel diefs zwar bemerkt, aber nur theilweise, und dann, sagt er, sey harnsaures Ammoniak beigemengt gewesen.

Ich habe zu Widerlegung dieser Schlüsse, welche Becquerel aus seinem Versuche zieht, nicht allein den seinigen wiederholt, sondern auch noch einige neue angestellt.

Wenn man trocknes harnsaures Ammoniak, das in feinen Nadeln krystallisirt ist, mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und die Veränderungen, die es dadurch erleidet, mittelst des Mikroscops beobachtet, so bemerkt man anfänglich gar keine Einwirkung; allmälig werden aber die Nadeln etwas breiter, ohne dafs jedoch die sich abscheidende Harnsäure die regelmäfsige Form annimmt, die sie zeigt, wenn sie sich unmittelbar aus einer Flüssigkeit absetzt.

Wird statt mit Wasser verdünnter mit Alkohol verdünnte Salzsäure zu dem genannten Salz hinzugefügt, so wirkt die Säure noch langsamer ein; dann aber scheidet sich die Harnsäure amorph ab.

---

*) Becquerel, a. a. O.

Wenn das weiter unten weitläufiger besprochene künstlich dargestellte amorphe harnsaure Salz, das als Basen Natron und wenig Ammoniak enthält, mit Wasser angerührt wird, zu dem ein wenig Salzsäure gesetzt worden ist, so sieht man unter dem Mikroscop anfänglich gar keine Veränderung. Nur bei sehr genauer Beobachtung mittelst eines sehr guten Instrumentes bemerkt man endlich, dafs die einzelnen Körnchen etwas länglicher werden.

Als ich statt Wasser und Salzsäure Alkohol und Salzsäure zu demselben Salze hinzufügte, konnte ich indessen kaum die geringste Veränderung bemerken.

Ganz ebenso verhielt sich das mit Wasser vollständig ausgesüfste Harnsediment. Wird es vollständig getrocknet und mit Wasser und Salzsäure angerührt, so zeigt es selbst nach langer Zeit keine deutliche Veränderung. Es bildeten sich zwar stets nach langer Zeit einige sehr kleine Kryställchen von Harnsäure, allein viel des amorphen Pulvers blieb unverändert, und auch die sich erzeugenden Kryställchen waren nicht vollständig ausgebildet. Ihre Ecken waren mehr oder weniger abgerundet.

Das trockene Sediment mit Alkohol und Salzsäure versetzt, veränderte seine Form gar nicht.

Wurde dagegen das Sediment noch feucht vom Filtrum genommen, so konnte man zwar anfänglich beim Zusatz von Salzsäure auch keine Veränderung bemerken. Aber nach einiger Zeit wurde jedes der kleinen Kügelchen länglicher, und bekam eine Form, die der der Harnsäure vollkommen entspricht, so weit es bei der grofsen Kleinheit dieser Körnchen möglich war, es zu beurtheilen.

Eine ähnliche Veränderung konnte nicht bemerkt werden, als das noch feuchte Sediment mit etwas mit Alkohol verdünnter Salzsäure versetzt wurde, obgleich nach längerer Zeit die Körnchen ein wenig länglicher geworden zu seyn schienen, was

Digitized by Google

aber bei der Kleinheit derselben nicht mit hinreichender Sicherheit beobachtet werden konnte.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs das trockne amorphe Harnsediment sich genau so verhält, wie das trockne amorphe harnsaure Natron, mögen sie mit alkoholischer oder wässeriger Salzsäure versetzt werden, dafs aber das feuchte Sediment mit Wasser und Salzsäure behandelt sich stets in wenn auch nur kleine Harnsäurekrystalle verwandelt. Da aber Becquerel, wie aus der Beschreibung seines Versuchs hervorgeht, entweder alkoholische Salzsäure auf das ausgewaschene Sediment einwirken liefs, oder, wenn diefs nicht der Fall war, es doch vor dem Versuch getrocknet hatte, so ist klar, dafs er kein anderes Resultat finden konnte, als er gefunden hat, ohne dafs er jedoch zu dem Schlufs, welchen er daraus zieht, nämlich dafs das untersuchte Sediment kein harnsaures Salz sey, berechtigt wäre. Denn eine Verbindung, die offenbar ein harnsaures Salz ist, verhält sich genau ebenso, wie jenes.

Der Grund aber dafür, dafs die Krystalle, die sich bei diesen Versuchen bilden, nur sehr klein sind, liegt offenbar darin, dafs die harnsaure Verbindung nicht in hinreichender Menge in der Flüssigkeit auflöslich ist, so dafs die Harnsäure nicht aus einem aufgelösten Salze, sondern aus der unaufgelösten Verbindung unmittelbar sich abscheidet. Daher war auch die Zersetzung des harnsauren Salzes in den Fällen, wo es mit alkoholischer Salzsäure versetzt wurde, gar nicht zu bemerken, weil sowohl die Harnsäure selbst, als die genannten harnsauren Salze darin ganz unlöslich sind.

Hiermit glaube ich hinreichend dargethan zu haben, dafs die Gründe, welche dafür angeführt werden, dafs das amorphe Harnsediment nur aus Harnsäure bestünde, durchaus nicht das beweisen, was sie beweisen sollen. Soll ich nun aber darthun, dafs in dem amorphen Sediment neben harnsauren Salzen keine freie Harnsäure enthalten sey, so mufs ich bekennen, dafs ich

es zwar im höchsten Grade wahrscheinlich machen, aber nicht beweisen kann. Ich habe keinen Versuch ersinnen können, der mich auf directem Wege zur Entscheidung dieser Frage hätte führen mögen. Doch kann ich nicht unterlassen, eines Versuchs Erwähnung zu thun, den ich zwar schon mit der Ueberzeugung anstellte, dafs er mir diese Frage nicht beantworten werde, der aber gerade defshalb von Interesse ist, weil ich das Resultat desselben aus der Mischung des Harns und aus Liebig's Erklärungsweise der Auflösung der Harnsäure im Harn im Voraus erschliefsen konnte.

Wenn man einen Harn, der ein amorphes Sediment gebildet hat, filtrirt und die Flüssigkeit mit etwas reiner Harnsäure versetzt und erwärmt, so löst sich dieselbe in nicht unbedeutender Menge auf und fällt beim Erkalten wieder nieder. Das so erhaltene amorphe Sediment ist aber nicht Harnsäure, sondern hauptsächlich harnsaures Ammoniak. Ich habe auf diese Weise mit demselben Harn dreimal hintereinander künstliche Sedimente erzeugt, die sämmtlich eine bedeutende Menge Ammoniak enthielten. Das erste derselben hinterliefs beim Verbrennen noch 3,53 pC. Asche, die beiden letzten waren aber ganz frei davon.

Es fragt sich nun, wie es zu erklären ist, dafs der Harn, wenn er mit Harnsäure öfters gekocht wird, sie immer wieder von Neuem auflöst, und beim Erkalten ein harnsaures Salz fallen läfst. Ich bin der Meinung, dafs diese Frage, wenn wir von Liebig's Ansicht über das Lösungsmittel der Harnsäure ausgehen, sich sehr leicht beantworten läfst. Nehmen wir an, dafs das nach der ersten Abkochung des Harns mit Harnsäure niedergefallene künstliche Sediment das vorhandene phosphorsaure Natron fast vollständig in saures phosphorsaures Salz verwandelt habe, so kann dieses als solches freilich nicht ferner wesentlich von seiner Basis an die Harnsäure abtreten. Da aber Harnstoff im Harn vorhanden ist, der sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als besonders in der Kochhitze Ammoniak durch seine Zer-

Digitized by Google

setzung erzeugt, so mufs sich phosphorsaures Ammoniaknatron bilden, was nun wiederum Harnsäure aufzulösen vermag. Daher enthielten auch die zuletzt dargestellten künstlichen Sedimente fast gar keine feuerbeständigen Basen, sondern hauptsächlich Ammoniak. Wäre im Harn nicht eine fortwährende Quelle für die Bildung dieser Base vorhanden, so würde dieser Versuch ein bedeutendes Gewicht für die Entscheidung dieser Frage haben können.

Obgleich es mir nicht möglich gewesen ist, die Abwesenheit der freien Harnsäure als amorphes Pulver im Sediment direct nachzuweisen, so geht doch daraus, dafs die Gründe für die entgegengesetzte Ansicht durchaus unhaltbar sind, entschieden hervor, dafs wir nicht berechtigt sind, sie als die richtige zu betrachten. Ich will aber jetzt einige Thatsachen anführen, welche für die Meinung sprechen, nach welcher das amorphe Sediment nur aus harnsauren Salzen besteht.

Es ist bekannt, dafs man, wenn die Harnsäure aus der Auflösung ihrer Salze mittelst einer Säure präcipitirt wird, niemals ein amorphes Pulver erhält, mag die Fällung auch noch so schnell geschehen. Unter dem Mikroscop erkennt man immer Blättchen, wenn dieselben auch nicht immer regelmäfsige Krystallformen haben. Da nun der Bodensatz des Harns sich nicht einmal plötzlich bildet, sondern mehr oder weniger Zeit zu seiner Abscheidung braucht, so ist gar nicht einzusehen, weshalb hier die Harnsäure amorph niederfallen sollte. Man könnte zwar einwenden, dafs der Harnfarbstoff, welcher mit ihr zugleich sich abscheidet, ihre Krystallisation verhinderte. Allein wir finden bekanntlich sehr oft krystallisirte Harnsäure, die sogar auch durch den Harnfarbstoff gefärbt ist, als Sediment im Harn. Ja selbst in dem amorphen Sediment sind oft einige wenige Krystalle von Harnsäure aufzufinden. Endlich, wenn man die Harnsäure aus dem Harn oder unter günstigen Umständen aus dem Sedimente durch eine Säure abscheidet, so setzt sie

Digitized by Google

sich krystallisirt, und demnach gefärbt ab. Dieser Einwurf ist daher durchaus unhaltbar.

Ich habe schon oben eines Versuchs Erwähnung gethan, nach welchem Harn, der von dem amorphen Sediment abfiltrirt worden ist, in der Wärme reine Harnsäure auflöst und beim Erkalten harnsaures Salz fallen läfst. Da nun Harnsäure aus der vom Sediment befreiten Harnflüssigkeit noch feuerbeständige Basen mit fortnehmen kann, so ist nicht einzusehen, wefshalb nicht schon die als amorph in dem Sediment enthalten angenommene Harnsäure sich dieser Basen bemächtigt hat.

Diese Gründe gegen die Abscheidung der Harnsäure aus dem Harn als amorphes Pulver werden, so glaube ich, genügen.

Jetzt fragt es sich wodurch es veranlafst wird, dafs das Harnsediment stets amorph erscheint, während doch sowohl das harnsaure Ammoniak, als das harnsaure Natron in freilich nur mikroscopischen Nadeln anschiefst.

Was die harnsaure Kalkerde betrifft, so brauche ich ihre Abscheidung aus dem Harn als amorphes Pulver nicht weiter zu erklären. Denn sie fällt auch in reinem Zustande aus ihrer Auflösung in Wasser in dieser Form nieder. Wenigstens erhielt ich sie mehreremale so, als ich Kalkmilch mit überschüssiger Harnsäure kochte, die Flüssigkeit abfiltrirte und erkalten liefs.

Für die Abscheidung des harnsauren Ammoniaks als amorphes Pulver hat Bence Jones*) eine Erklärung gegeben, welche ich durch meine Versuche zum gröfsten Theil bestätigen kann. Er fand nämlich, dafs harnsaures Ammoniak, wenn es in Wasser aufgelöst und mit einer Auflösung gewisser anderer Salze, zum Beispiel von essigsaurem Ammoniak oder Chlorammonium, versetzt wird, in amorphem Zustande daraus niederfällt,

*) The Lancet. 16. December 1843.

ein Beweis nicht nur, dafs durch diese Salze die Auflöslichkeit desselben vermindert wird, sondern auch seine Fällung in der Form bedingt wird, in der es aus dem Harn sich abscheidet. Kochsalz wirkt in Beziehung der Löslichkeit dieses Salzes umgekehrt, aber das harnsaure Salz erhält dadurch gleichfalls die Eigenschaft, sich als amorphes Pulver abzuscheiden. Es bildet unter dem Mikroscop betrachtet, gröfsere oder kleinere Kügelchen. Bence Jones hält das aus einer Kochsalzlösung abgeschiedene Salz für harnsaures Ammoniak. Wenn dieses der Fall ist, so ist dadurch auch für dieses Salz erklärt, wodurch es verursacht wird, dafs es sich in der genannten Form aus dem Harn abscheidet. Es bleibt noch übrig, eine ähnliche Ursache der Abscheidung in amorpher Form für das harnsaure Natron zu finden. Diefs ist mir durch die Untersuchung des nach Bence Jones dargestellten Salzes gelungen.

Ich fand nämlich in demselben sowohl Natron als Ammoniak, und vermuthete daher zuerst, dafs die Harnsäure bei dem angegebenen Versuche ein Doppelsalz mit Ammoniak und Natron bildete, während sich eine entsprechende Menge Salmiak erzeugte. Meine Versuche haben aber diese Ansicht widerlegt, es ist gewifs, dafs das amorphe Salz keine Doppelverbindung, sondern nur eine Mengung des Natronsalzes mit dem Ammoniaksalze ist.

Ich will hier zuerst die genauere Beschreibung der Untersuchung dieses Salzes folgen lassen.

Es wurde mehrmals auf die oben angegebene Weise dargestellt, und zuerst die Quantität des Natrons, welche in den verschiedenen Salzen enthalten ist, auf die Weise bestimmt, dafs eine gewogene Menge des gut ausgewaschenen und bei 100° C. getrockneten Salzes in einem Platintiegel bei möglichst schwacher Hitze verkohlt, zu der kohligen Masse concentrirte Schwefelsäure gesetzt, und der Ueberschufs derselben durch Hitze, mit grofser Vorsicht, weil die Masse leicht spritzt, vertrieben wurde.

Digitized by Google

Das Zusetzen von Schwefelsäure und das Verjagen des Ueberschusses derselben wiederholte ich so oft, bis der Rückstand vollkommen weiſs geworden war. Dann wurde das saure schwefelsaure Natron auf die bekannte Weise mittelst kohlensauren Ammoniaks in neutrales Salz verwandelt und gewogen.

Auf diese Weise erhielt ich ziemlich verschiedene Mengen von schwefelsaurem Natron.

Aus 0,6655 Grm. eines solchen Salzes erhielt ich 0,1933 Grm. schwefelsaures Natron, was 0,0847 Grm. oder 12,73 pC. Natron entspricht.

0,3692 Grm. desselben Salzes, welche ich zur Controle der analytischen Methode verbrannte, gaben 0,1084 Grm. schwefelsaures Natron, d. h. 12,87 pC. Natron.

0,4972 Grm. eines anderen Salzes gaben 0,1632 Grm. schwefelsaures Natron oder 0,0715 Grm. Natron. Es enthielt also 14,38 pC. Natron.

Aus 0,4485 Grm. eines dritten Salzes erhielt ich 0,1425 Grm. schwefelsaures Natron, d. h. 13,92 pC. Natron.

Von einem vierten Salze wurden 0,6833 Grm. auf dieselbe Weise verbrannt, und lieferten 0,2138 Grm. schwefelsaures Natron oder 13,71 pC. Natron.

0,5725 Grm. eines fünften endlich gaben 0,1932 Grm. schwefelsaures Natron oder 14,79 pC. Natron.

Ein Salz dagegen, welches durch Kochen von Harnsäure mit einer ammoniakalischen Kochsalzlösung beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit in Form kleiner Nadeln erhalten worden war, gab weit weniger Natron. Ich erhielt aus 0,457 Grm. desselben 0,050 Grm. schwefelsaures Natron, also nur 4,79 pC. Natron.

Um die vollständige Zusammensetzung dieser Verbindung zu ermitteln, befolgte ich folgende Methode.

Eine gewogene Quantität des bei 100° getrockneten Salzes wurde mit heiſser verdünnter Salzsäure übergossen und die

Flüssigkeit in mäfsiger Wärme bis zu einer geringen Menge verdampft. Nach dem Erkalten setzte ich etwa das Fünffache des Rückstandes an absolutem Alkohol hinzu, um eine Flüssigkeit herzustellen, in der die Harnsäure vollkommen unlöslich ist, während Kochsalz und Salmiak noch davon aufgelöst werden. Die Harnsäure wurde nun auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Platinchloridlösung und etwa ein Drittheil derselben an Aether versetzt, das Ammoniumplatinchlorid nach zwölf Stunden filtrirt und mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen. Aus der Quantität des daraus durch Glühen erhaltenen Platins wurde die Menge des Ammoniaks bestimmt. Die vom Ammoniumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand zur Zersetzung des überschüssig zugesetzten Platinchlorids schwach geglüht, mit Wasser daraus das Chlornatrium ausgezogen und nach dem Abdampfen und schwachen Glühen gewogen.

So untersuchte ich zuerst das Salz, welches 14,79 pC. Natron gegeben hatte.

I. Aus 0,3643 Grm. desselben erhielt ich 0,2958 Grm. Harnsäure, 0,0013 Grm. Platin und 0,102 Grm. Chlornatrium. Es enthielt also 81,20 pC. Harnsäure, 0,09 pC. Ammoniumoxyd und 14,92 pC. Natron.

II. Aus 0,8405 Grm. des Salzes, welches 13,70 pC. Natron gegeben hatte, erhielt ich 0,6877 Grm. Harnsäure, 0,030 Grm. Platin und 0,225 Grm. Chlornatrium. Diefs entspricht 81,82 pC. Harnsäure, 0,95 pC. Ammoniumoxyd und 14,27 pC. Natron.

III. 0,718 Grm. des Salzes, welches 13,92 pC. Natron gegeben hatte, lieferten 0,587 Grm. Harnsäure, 0,0163 Grm. Platin und 0,1942 Grm. Chlornatrium. Es enthielt also 81,75 pC. Harnsäure 0,60 pC. Ammoniumoxyd und 14,41 pC. Natron.

Um mich zu überzeugen, ob die angewendete analytische Methode besonders für die Bestimmung der Harnsäure hinreichend

genau sey, untersuchte ich stets die abgeschiedene Säure mit der gröfsten Sorgfalt auf einen Gehalt an Natron durch Einäschern eines Theils derselben, und an Ammoniak durch Uebergiefsen des Restes mit kaustischem Kali, welcher Mischung dann ein mit Salzsäure benetzter Glasstab genähert wurde. Ich fand aber niemals etwas dieser Stoffe, selbst nicht in der geringsten Menge.

Ein zweiter Versuch, welcher zur Controle dienen sollte, war folgender. Ich versetzte eine gewogene Quantität des Salzes, dessen Analyse unter I. angegeben worden ist, in einem Platintiegel mit etwas Salzsäurehaltigem Wasser, dampfte die Masse ein und trocknete den Rückstand bei 100° C., worauf er gewogen wurde. Er mufste aus Harnsäure, Chlornatrium und Chlorammonium bestehen. Die Quantität des gefundenen Rückstandes mufs nun der Summe der Harnsäure und des Chlorammoniums und Chlornatriums entsprechen, welche aus den in dem Salze gefundenen Mengen Natron und Ammoniumoxyd gebildet werden können. Ich fand, dafs 0,2422 Grm., auf diese Weise behandelt, 0,2657 Grm. Rückstand liefsen, oder 109,70 auf 100 Theile. 100 Theile des Salzes enthalten aber nach der obigen Analyse 81,20 Harnsäure und so viel Natron und Ammoniumoxyd, dafs daraus 28,00 Chlornatrium und 0,19 Chlorammonium erzeugt werden müssen. Die Summe dieser drei Zahlen ist 109,39, also der gefundenen so nahe, als nur irgend zu erwarten war.

Ferner bestimmte ich zu demselben Zweck den Stickstoffgehalt in demselben Salze nach der Methode von Will und Varrentrapp.

0,213 Grm. desselben gaben 0,4015 Grm. Platin, d. h. 0,0576 Grm. Stickstoff oder 27,04 pC. In diesem Salze hatte ich 81,20 pC. Harnsäure gefunden. Diese Menge derselben enthält aber 27,26 Stickstoff. Rechnet man hierzu noch 0,05 Stickstoff, der in dem Ammoniumoxyde des Salzes enthalten ist, so findet man im Ganzen 27,31 pC. Stickstoff, eine Zahl, die gewifs hinreichend genau

Digitized by Google

mit der durch die directe Stickstoffbestimmung erhaltenen übereinstimmt, so dafs die Güte der Methode der Analyse dadurch hinreichend erwiesen ist.

Um mich nun zu überzeugen, ob nicht etwa durch das Trocknen bei 100° C. ein grofser Theil des Ammoniaks ausgetrieben seyn möchte, stellte ich das Salz noch einmal dar und trocknete es unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Die hier folgende Analyse dieses Salzes zeigt keine wesentlichen Verschiedenheiten von den früher angeführten.

0,5026 Grm. desselben gaben 0,4112 Grm. Harnsäure, 0,0268 Grm. Platin und 0,1192 Grm. Chlornatrium. Diefs entspricht 81,81 pC. Harnsäure, 1,41 pC. Ammoniumoxyd und 12,64 pC. Natron.

Stellen wir nun die verschiedenen Analysen zusammen, so finden wir, dafs, wenn man die geringe Menge Ammoniumoxyd mit zum Natron rechnet, die Zusammensetzung dieses Salzes der Formel : $(C_5\ H_4\ N_4\ O_3 + H) + (C_5\ H_4\ N_4\ O_3 + Na)$ ziemlich genau entspricht.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.
Harnsäure . .	81,20	81,82	81,75	81,81	80,73
Ammoniumoxyd .	0,09	0,95	0,60	1,41	—
Natron . . .	14,92	14,27	14,41	12,61	14,96
Wasser (Verlust) .	3,79	2,96	3,24	4,14	4,31
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Indem ich die angeführte Formel für dieses Salz aufstelle, will ich nicht behaupten, dafs 1 Atom Harnsäure als aus $C_5\ H_4\ N_4\ O_3$ bestehend betrachtet werden müsse. Darüber zu entscheiden, ob diese Formel oder $C_{10}\ H_8\ N_8\ O_6$ die richtige sey, ist nicht der Zweck dieser Arbeit. Ich wende sie nur an, weil sie auf den gegebenen Fall genau pafst, und weil sie **Berzelius** für jetzt aufstellt.

Aufser den angeführten Salzen untersuchte ich auch das oben erwähnte, in Nadeln krystallisirte Salz, welches 4,81 pC.

Digitized by Google

Natron gegeben hatte. Es wurde gleichfalls bei 100° getrocknet. 0,521 Grm. desselben lieferten 0,4603 Grm. Harnsäure, 0,1241 Grm. Platin und 0,0463 Grm. Chlornatrium, d. h. es enthielt 88,35 pC. Harnsäure, 6,31 pC. Ammoniumoxyd und 4,74 pC. Natron.

Dieses Salz besteht also aus:

Harnsäure . .	88,35
Ammoniumoxyd	6,31
Natron . . .	4,74
Wasser . . .	0,60
	100,00.

Es ist diese Zusammensetzung durchaus nicht auf eine einfache Formel zurückzuführen, da weit mehr Harnsäure vorhanden ist, als die gefundenen Mengen Basis zu binden vermögen. Zu bemerken ist aber, dafs aus diesem krystallisirten Salze bei 100° fast alles Wasser entweicht, während in dem oben erwähnten Natronsalze offenbar ein Atom desselben vorhanden bleibt. Sollte das bei dieser Wärme fortgehende Wasser vielleicht eine entsprechende Quantität Ammoniak mit fortreifsen und defshalb die gefundenen Zahlen nicht mit einer Formel in Einklang gebracht werden können?

So viel geht aber unzweifelhaft aus der Untersuchung dieses Salzes hervor, dafs seine Zusammensetzung von der des oben erwähnten Natronsalzes verschieden ist. Will man daher das amorphe Salz wieder erhalten, so mufs man nicht Harnsäure mit einer ammoniakalischen Auflösung von Kochsalz, sondern harnsaures Ammoniak mit Kochsalzlösung erhitzen, und nach Abscheidung des Ungelösten die Verbindung durch's Erkalten sich abscheiden lassen. Auch habe ich bemerkt, dafs je concentrirter die Kochsalzlösung angewendet wird, um so mehr Natron in der sich ausscheidenden Verbindung enthalten ist.

Es ist mir geglückt, diese Verbindung auch auf die Weise

Digitized by Google

darzustellen, dafs ich einer Auflösung von Kochsalz, das mit der Harnsäure fein angerieben war, so viel Ammoniakflüssigkeit in der Kälte hinzufügte, dafs der Geruch davon deutlich zu bemerken war, und das Ganze nun mehrere Tage stehen liefs. Die ganze Menge der Harnsäure verwandelt sich dadurch in ein amorphes Pulver, oder wenn die Menge der Flüssigkeit vermehrt wird, in etwas gröfsere Kugeln, die Harnsäure, Natron, Ammoniak und Wasser enthielten.

Aus 0,5655 Grm. eines solchen Salzes erhielt ich 0,4605 Grm. Harnsäure, 0,0075 Grm. Platin und 0,1163 Grm. Chlornatrium. Diefs beträgt 81,43 pC. Harnsäure, 0,35 pC. Ammoniumoxyd und 13,79 pC. Natron.

	Gefunden.		Berechnet.
Harnsäure . .	81,43	—	80,73
Ammoniumoxyd	0,35	—	—
Natron . . .	13,79	—	14,96
Wasser . . .	4,43	—	4,31
	100,00	—	100,00.

Die Untersuchung dieser Salze zeigt also nicht allein, dafs wenn harnsaures Ammoniak mit Kochsalzlösung gekocht wird, sich sowohl harnsaures Natron als harnsaures Ammoniak abscheidet, sondern auch, dafs diese, wenn sie sich mit einander aus einer kochsalzhaltigen Flüssigkeit abscheiden, die amorphe Form annehmen. Dieser Fall ist in dem Harn stets gegeben; es ist also nothwendig, dafs sich auch aus ihm beide Salze mit der angegebenen Form aussondern.

Das Angeführte ist freilich nur eine genügende Erklärung des Factums; die Gründe aber, wefshalb die angegebenen Umstände gerade diefs Resultat haben *müssen*, können erst dann nachgewiesen werden, wenn wir die Gesetze, welche die Bildung der verschiedenen Krystallformen bedingen, kennen werden.

Als ich schon den gröfsten Theil der Versuche, welche ich in dieser Arbeit niederlege, vollendet hatte, kam mir der Aufsatz

von Golding Bird *) in die Hände, in welchem er einige Versuche beschreibt, die die Sedimentbildung im Harn erklären sollen.

Er löste phosphorsaures Natron in Wasser, setzte der Lösung Harnsäure zu und löste sie durch Wärme darin auf. Nach dem Filtriren erhielt er beim Erkalten ein Salz, das aus in Sternchen und Bündeln vereinigten Prismen bestand, sich in kochendem Wasser nicht auflöste und beim Einäschern einen feuerbeständigen Rückstand liefs. Diese Angaben stimmen vollkommen mit den Resultaten meiner Versuche überein. Auch fand ich die Veränderung, welche Salzsäure bewirkt, wenn der Niederschlag damit digerirt wird, zum Theil so, wie Bird sie angiebt. Die Krystalle veränderten nämlich nicht ihre Form, sie wurden nur trübe. Einige derselben zerfielen aber, ohne jedoch zur Bildung von Harnsäurekrystallen Anlafs zu geben. Ganz verschiedene Resultate hat aber unsere Untersuchung der Asche dieser Verbindung gegeben.

Golding Bird sagt nämlich, dafs die mit Salzsäure digerirten Krystalle, wenn sie im Platinlöffel verdampft wurden, zu einer schwarzen Masse verbrannten, die beim weitern Erhitzen zuletzt ein weifses geschmolzenes Kügelchen zurückliefsen, welches in Wasser löslich war, mit Säure aber nicht brauste und aus phosphorsaurem Natron bestand.

Abgesehen davon, dafs es durchaus unnöthig war, die Asche darauf zu untersuchen, ob sie mit Salzsäure brauste, da die Asche von mit Salzsäure abgedampften organischen Alkalisalzen überhaupt nicht mit dieser Säure noch brausen kann, ist der Rückstand gewifs nicht phosphorsaures Natron, sondern Chlornatrium gewesen. Denn ich erhielt beim Verbrennen des reinen

*) London medical gazette, August 1844. Eine Uebersetzung findet sich im »Archiv für physiologische und pathologische Chemie und Mikroscopie,« 1844, *Heft* 3. *S.* 248.

Digitized by Google

gut ausgewaschenen Salzes einen weifsen geschmolzenen Rückstand, der sich in Wasser löste, mit Säuren stark brauste und dabei den Geruch entwickelte, welcher aus einem cyansauren Salze mittelst einer Säure hervorgebracht wird. Die Auflösung in überschüssiger Salzsäure gab, wenn sie mit Ammoniak im Ueberschufs und mit schwefelsaurer Magnesia versetzt wird, selbst nach langer Zeit keinen Niederschlag. Das Salz war also nicht eine Verbindung von Harnsäure mit phosphorsaurem Natron, wie Bird meint, sondern ein Natronsalz dieser Säure. Diefs geht auch daraus hervor dafs sich, wenn man eine geringe Menge der Krystalle auf einem Objectgläschen mit Salzsäure anfeuchtet und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten läfst, besonders wenn diefs mehrmals wiederholt wird, im Rückstande würfelförmige und octaëdrische Krystalle, offenbar von Kochsalz, vorfinden. Ich brauche hier wohl kaum zu wiederholen, dafs der Grund, wefshalb die Krystalle beim Zusatz von Salzsäure nicht ihre Form, nur ihr Ansehen verändern, wieder darin zu suchen ist, dafs die Harnsäure auch hier aus dem festen harnsauren Salze sich abscheidet und nicht aus einer Auflösung.

Als ich die von der eben erwähnten Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit mit Harnsäure nochmals erhitzte und heifs abfiltrirte, so bildete sich ein, obwohl geringerer Bodensatz, der ausgewaschen und verbrannt gleichfalls noch eine natronhaltige Asche zurückliefs, jedoch nur in geringer Menge. Wurde diefs mit der wiederum abfiltrirten Flüssigkeit mehrmals wiederholt, so erhielt ich endlich ziemlich reine Harnsäure, die also beim Verbrennen kaum eine Spur feuerbeständiger Salze zurückliefs. Die Form der Krystalle, in welcher sie sich jetzt abschied, war meist der ähnlich, in der die Harnsäure am häufigsten im Harn vorkommt; sie bildete nämlich rhombische Tafeln, die aber mehr langgestreckt waren, so dafs die zwei Diagonalen sich etwa wie 1 : 6 verhielten, während diefs Verhältnifs bei aus dem Harn sich abscheidender Harnsäure etwa wie 2 : 3 ist. Die Ecken, die-

jenigen besonders an der kürzeren Diagonale, waren ebenso abgerundet, wie man diefs in Harnsedimenten so oft sieht. Einmal habe ich jedoch auch prismatische Formen beobachtet.

Wurde die Auflösung von phosphorsaurem Natron, aus der sich schon reine Harnsäure abgeschieden hatte, nochmals mit Harnsäure erwärmt und mit etwas saurem Harn versetzt, aus dem sich eine Mengung von Harnsäure und harnsauren Salzen als freiwilliges Sediment abgesetzt hatte, so schied sich die Harnsäure genau in der Form ab, in der sie sich im Harn am meisten vorfindet. Ebenso war diefs der Fall, wenn zu dieser Auflösung ein Harn gesetzt wurde, der durch Salzsäure von der Harnsäure, die er enthielt, befreit worden war, wie auch schon Bird gefunden hat.

Das phosphorsaure Ammoniaknatron verhält sich wie das phosphorsaure Natron, wie schon Bird gleichfalls angiebt, nur dafs das anfänglich entstehende Sediment aus harnsaurem Ammoniak mit sehr wenig harnsaurem Natron besteht. Zuletzt aber scheidet sich gleichfalls fast reine Harnsäure ab.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dafs das phosphorsaure Natron und Ammoniaknatron durch Harnsäure zum Theil zersetzt wird, so dafs auch beim Erkalten die Basis an die sich abscheidende Harnsäure gebunden bleibt, dafs aber, wenn auf diese Weise erst eine gewisse Menge der Basis aus der Auflösung entfernt ist, zwar in der Wärme die Harnsäure sich auflöst mittelst des Alkalis des phosphorsauren Salzes, beim Erkalten aber wieder als freie Säure sich abscheidet, indem ihre Verwandtschaft zu der Basis durch's Erkalten so geschwächt wird, dafs diese an die Phosphorsäure gebunden bleiben kann.

Somit haben wir nun alle Mittel in Händen, um die Entstehung der krystallinischen Sedimente vollständig zu erklären. Ein Absatz von reiner Harnsäure in Krystallen mufs dann sich im Harn bilden, wenn er sehr saure phosphorsaure Salze enthält, vorausgesetzt natürlich, dafs eine hinreichende Menge dieser

Digitized by Google

Säure in dem Harn enthalten ist; denn in diesem Falle sahen wir bei dem oben angeführten Versuche fast vollkommen reine Harnsäure sich abscheiden. In der That ist der Harn stets sehr stark sauer, wenn er ein Sediment von krystallisirter Harnsäure absetzt.

Je weniger sauer das in ihm aufgelöste phosphorsaure Salz ist, um so mehr Basis wird die sich abscheidende Harnsäure enthalten, bis endlich bei dem Verhältnifs von zwei Atomen Basis auf ein Atom Phosphorsäure das Sediment bei Beibehaltung der Krystallisation am meisten der Basen enthält.

Jetzt habe ich nur noch die Bildung der amorphen Sedimente zu erklären. Da, wie ich oben gezeigt habe, ein Harn, der ein solches Sediment abgesetzt hat, wenn er mit Harnsäure erwarmt und dann filtrirt wird, wiederum ein solches Sediment absetzen kann, das noch bedeutende Mengen feuerbeständiger Basen enthält, so ist offenbar, dafs das Mengenverhältnifs zwischen Harnsäure, Phosphorsäure und den von dieser gebundenen Basen in einem solchen Harn der Art seyn mufs, dafs erstere von letzteren nicht so viel bei der Sedimentbildung aufnimmt, dafs das in der Auflösung bleibende phorphorsaure Salz ein saures wird. Da nun ferner, wie in dem Fruheren auseinandergesetzt ist, nie ein amorphes Pulver, sondern stets Krystalle sich absondern, wenn eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit Harnsäure erwärmt und die klare Lösung erkalten gelassen wird, so war der Schlufs einfach, dafs das amorphe Sediment sich im Harn erzeugen mufs, wenn mehr als zwei Atome Basis mit einem Atom Phosphorsäure in demselben verbunden sind. In der That zeigte ein Versuch, dafs, wenn eine Lösung von phosphorsaurem Natron mit harnsaurem Ammoniak anhaltend gekocht und die Flüssigkeit, die dann schwach alkalisch oder neutral reagirt, filtrirt wird, nach längerer Zeit ein Bodensatz sich bildete, der vollkommen amorph war. Er lag aber fest auf

Digitized by Google

dem Boden des Gefäfses und erschien, unter dem Mikroscop betrachtet, als aus ziemlich grofsen Kugeln bestehend.

Dieses Salz ist offenbar dem amorphen Harnsedimente entsprechend, welches man oft besonders im ammoniakalischen Harne findet, und das bei dreihundertmaliger Vergröfserung aus etwa stecknadelknopfgrofsen Kügelchen zu bestehen scheint. Für dieses Sediment kann ich aber noch eine andere Entstehungsweise angeben. Haben sich nämlich aus einem sauren Harn Krystalle von Harnsäure abgeschieden, und wird dieser Harn durch schnelle Zersetzung des Harnstoffs bald darauf ammoniakalisch, so formen sich die Krystalle allmälig in die erwähnten Kügelchen um, wie ich es oft zu beobachten Gelegenheit hatte. Man kann sie auch künstlich dadurch hervorbringen, dafs man den Harn, in welchem Harnsäurekrystalle sich abgeschieden haben, schwach ammoniakalisch macht.

Oben gab ich schon an, dafs wenn man reine Harnsäure mit Kochsalzlösung und so viel Ammoniak versetzt, dafs die Flüssigkeit danach riecht, ein amorphes Salz in gröfseren oder kleineren Kügelchen erzeugt wird, das ganz die Zusammensetzung desjenigen hat, was entsteht, wenn in einer solchen Lösung harnsaures Ammoniak aufgelöst wird. Hieraus scheint hervorzugehen, dafs das im Harn vorkommende amorphe, aber in grofsen Kugeln sich abscheidende Sediment, gleichfalls aus einer Mengung von harnsaurem Ammoniak mit harnsaurem Natron besteht.

Um diefs direct nachzuweisen, habe ich dieses Sediment, wie es im Harn vorkommt, zu untersuchen versucht, obgleich es mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist, weil es theils in so aufserordentlich geringer Menge im Harn vorkommt, theils fast immer mit phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniaktalkerde gemischt ist. Ich erhielt es jedoch zweimal auf die Weise ziemlich rein, dafs ich den Harn schwach sauer machte,

Digitized by Google

wodurch das Sediment nur nach längerer Zeit zersetzt wird, während die phosphorsauren Salze augenblicklich sich auflösen, dafs ich dann, nachdem das Sediment sich gesetzt hatte, die klare Flüssigkeit abgofs, darauf schnell filtrirte und auswusch. In den meisten Fällen gelang diefs freilich nicht, indem der Schleim des Harns das schnelle Filtriren desselben verhinderte, wefshalb dann die vollständige Abscheidung der Harnsäure aus dem Sedimente erfolgte. Die zwei so gereinigten kugligen Sedimente enthielten reichlich Ammoniak und gaben beim Verbrennen 1,75 und 1,72 pC. Asche, die zwar noch etwas phosphorsauren Kalk, aber auch Natron enthielt.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, die Entstehung des fein pulverigen Sediments zu erklären. Da dieses nur im sauren Harn sich bildet, so lag es nahe, zu vermuthen, dafs dazu eine solche Sättigungsstufe der im Harn befindlichen Phosphorsäure erforderlich sey, dafs mehr als zwei und weniger als drei Atome Basis damit verbunden sind, wobei die saure Reaction dennoch mittelst der darin aufgelösten Harnsäure leicht zu erklären ist. Ich versuchte daher eine Flüssigkeit herzustellen, die diese Eigenschaft hätte, indem ich theils Harnsäure und harnsaures Ammoniak zu gleicher Zeit in phosphorsaurem Natron auflöste, oder indem ich zu der Mischung des harnsauren Ammoniaks mit einer Auflösung von diesem Salze höchst wenig Salzsäure setzte und die warme Flüssigkeit abfiltrirte. In diesen Fällen erhielt ich stets entweder gröfsere Kugeln, oder diese gemengt mit den oft erwähnten länglichen Kryställchen. Wurde aber Kochsalz noch zu der Auflösung hinzugefügt, so erhielt ich öfters ein dem amorphen Harnsedimente ganz ähnliches Pulver, das sich aber stets ziemlich fest an die Wände der Gefäfse legte, wie man es auch häufig bei Harnsedimenten findet. Meistens erhielt ich jedoch dieselben Absätze, wie wenn kein Kochsalz hinzugefügt gewesen wäre.

Digitized by Google

Daraus, dafs in diesem Falle oft Krystalle und amorphes Pulver zugleich sich absetzt, erklärt sich auch das gemeinschaftliche Vorkommen von Harnsäure und harnsauren Salzen im Harn. Diefs kann dann eintreten, wenn etwas, aber nur wenig mehr der Basen als zwei Atome mit einem Atom Phosphorsäure verbunden sind. Doch kann öfters der Grund hiefür auch darin liegen, dafs in dem Harn, der zuerst stark sauer war, und also Harnsäure beim Erkalten absetzte, ziemlich schnell der Harnstoff zersetzt wird, so dafs durch das sich bildende Ammoniak die Sättigungsstufe desselben erreicht wird, bei der sich das amorphe Sediment bildet. Ueberhaupt möchte das Ammoniak, welches man im Harn findet, nach von Schlofsberger im Giefsener Laboratorium angestellten Versuchen, erst durch die Zersetzung des Harnstoffs gebildet werden.

Mit Sicherheit erhielt ich nur dann ein pulveriges Salz, wenn ich zu der von dem kugligen Absatz abfiltrirten Flüssigkeit einen Tropfen einer sehr verdünnten Säure hinzufügte. Wurde ein Ueberschufs von Salzsäure zugesetzt, so schied sich natürlich die Harnsäure in ausgebildeten Krystallen ab.

Bekanntlich verhält sich mancher Harn, welcher für sich kein Sediment oder wenigstens erst spät ein solches absetzt, ebenso. Wenn eine Säure in höchst geringer Menge hinzugefügt wird, so scheidet sich aus demselben ein amorphes Pulver entweder sogleich, oder nach einiger Zeit aus. Offenbar ist solcher Harn, abgesehen von den übrigen Bestandtheilen desselben, als eine Lösung von Harnsäure in phosphorsaurem Natron anzusehen, in welchem letzteres mehr als zwei Atome Basis auf ein Atom Säure enthält. Die zugesetzte Säure entzieht dem phosphorsauren Natron einen Theil dieser Basis, und der Rest kann nun nicht mehr so auflösend auf die Harnsäure wirken, wie vorher, so dafs sie sich ausscheiden mufs. Diefs geschieht als harnsaures Salz, so lange noch nicht so viel Säure zugesetzt

Digitized by Google

worden ist, dafs auch dieses seine Basis an die Salzsäure abtritt; aber die Harnsäure wird sogleich rein abgesondert, wenn die Salzsäure in hinreichendem Ueberschufs zugesetzt wird

Die angeführten Versuche reichen aber noch nicht hin, die so häufige freiwillige Bildung eines feinpulverigen amorphen Sediments im Harn zu erklären, da es mir nur einige Male gelungen ist, unter den angegebenen Umständen ein solches Sediment zu erhalten.

Daher versuchte ich, welche Form ein Gemenge von harnsaurem Kalk, Natron und Ammoniak, wenn sie sich zugleich aus einer Flüssigkeit abscheiden, annehmen möchten. Zu dem Zweck löste ich in einer Lösung von Kochsalz und phosphorsaurem Natron, zu der ein Tropfen einer verdünnten Chlorcalciumlösung hinzugefügt war, harnsaures Ammoniak auf, und machte die Lösung, ehe sie filtrirt wurde, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure schwach sauer. Die klare Flüssigkeit setzte stets beim Erkalten ein höchst feines amorphes Pulver ab, das sich in der Wärme leicht auflöste, beim Erkalten aber in derselben Form wieder niederfiel, und sowohl Kalk, als Natron und Ammoniak enthielt.

Da ich nun oben gezeigt habe, dafs das feinpulverige Sediment aus einer Mengung von harnsaurem Natron, harnsaurem Kalk und harnsaurem Ammoniak besteht, und also nicht nur die Eigenschaften, sondern auch die Zusammensetzung mit diesem künstlich dargestellten Sedimente gemein hat, so ist durch diesen Versuch der Grund der Abscheidung desselben als feines amorphes Pulver hinreichend klar gegeben. Er liegt nämlich in dem gleichzeitigen Niederfallen dieser drei Salze, wovon das Kalksalz, wie ich oben gezeigt habe, an sich schon immer, das Ammoniak- und Natronsalz aber, wenn sie sich bei Gegenwart von Kochsalz aus einer Flüssigkeit zusammen abscheiden, gleichfalls häufig als feines amorphes Pulver, immer aber in Form von gröfseren oder kleineren mikroscopischen Kugeln niederfallen.

Digitized by Google

Man ersieht aus dieser Arbeit, dafs mit Hülfe von Liebig's Ansicht über die Art und Weise, wie die Harnsäure im Harn aufgelöst enthalten ist, nicht nur die Entstehung aller verschiedenen harnsäurehaltigen Sedimente leicht erklärt werden kann, sondern auch, dafs sie sich sämmtlich künstlich nachmachen lassen. Ich glaube daher, dafs sie einigermafsen dazu beitragen wird, diese Ansicht allgemein zu machen.

Ueber die flüchtigen Säuren im Käse;

von *P. Iljenko* und *N. Laskowski*.

Unter den chemischen Vorgängen, zu denen die näheren Bestandtheile thierischer Körper bei ihrer wechselseitigen Berührung an der Luft und bei einer mäfsigen Temperatur Anlafs geben, sind die Veränderungen, welche mit den Bestandtheilen der Milch unter denjenigen Umständen mit der Zeit vor sich gehen, unter welchen diese Bestandtheile in den Käsearten neben einander bestehen, gewifs eben so interessant, als noch nicht hinlänglich erforscht. Es dürfte daher keine Thatsache unwillkommen seyn, die in irgend einer Art beitragen könnte zur näheren Kenntnifs dieser Veränderungen, welche, abgesehen vom rein chemischen Interesse und davon, dafs sie ein in diätetischer und selbst toxikologischer Hinsicht merkwürdiges Nahrungsmittel betreffen, schon wegen einer gewissen Natürlichkeit der sie bedingenden Momente wichtige Erklärungen und Analogien für physiologische Erscheinungen gestatten.

Diesen Betrachtungen zufolge erlauben wir uns die Veröffentlichung nachstehender Untersuchung, die in dem Laboratorium zu Giefsen, auf Veranlassung und unter den leitenden An-

Digitized by Google

weisungen des Hrn. Prof. Liebig veranstaltet wurde, und zu deren experimenteller Ausführung er die Güte hatte uns aufzumuntern.

Dieser kleinen Arbeit über die flüchtigen Säuren des Käses fügen wir die Resultate von ein paar vorläufigen Versuchen bei, die wir während derselben Zeit mit einigen nichtflüchtigen Käsebestandtheilen zu machen Gelegenheit hatten.

Flüchtige Säuren im Käse.

Zur Gewinnung derselben wurde auf folgende Weise verfahren:

60 Pfund hess. stark riechender *Limburger* Käse wurden, in Stücke geschnitten, in einer Destillirblase mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers übergossen und das Gemenge der Destillation unterworfen. Das Anbrennen des Käses wurde durch Hinzufügung neuer Quantitäten Wasser und Umrühren des Blaseninhalts vermieden. Die stark ammoniakalischen, etwas trüben Destillate wurden in Flaschen aufbewahrt, deren Mündungen vor Luftwechsel geschützt waren. Mit der Destillation, die mehrere Tage währte, wurde so lange fortgefahren, als die übergehende Flüssigkeit noch den eigenthümlichen Geruch des Käses zeigte. — Die so erhaltenen Destillate wurden mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und von neuem der Destillation unterworfen. Die übergehende Flüssigkeit reagirte mäfsig sauer*).

*) Sie enthielt auf ihrer Oberfläche einen fetten, leicht schmelzbaren Körper. In der Glasröhre, durch welche die Vorlage mit dem Kühlapparate verbunden war, erschien dieser Körper in Gestalt einer weifsen, wie Kampfer glänzenden Gallerte, die sehr voluminös war, in der Vorlage aber schnell zusammenbackte und dann in Form von kleinen Klümpchen erschien, die anfangs fast farblos waren, sich aber an der Luft bald intensiv rötheten und eine körnig-wachsartige Beschaffenheit zeigten. In diesem Zustande besafs die Substanz eine

Jetzt wurden die Destillate mit Barytwasser, von dem schon eine geringe Menge hinreichte, neutralisirt. Wegen einer möglichen zersetzenden Einwirkung des Baryts wurde der Barytsalzlösung noch eine kleine Portion des sauren Destillats beigefügt, und die Lösung dann in einer offenen Schaale erst über schwachem Kohlenfeuer und dann im Wasserbade abgedampft. Während des Abdampfens im Wasserbade liefs man die Lösung in verschiedenen Concentrationsperioden erkalten, wobei sich jedesmal feine Krystalle ausschieden, deren Quantität aber zu geringe war, um eine Analyse zu gestatten. Nach Ausscheidung alles Krystallisirbaren wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und, nach Entfernung des schwefelsauren Baryts, destillirt. Die übergehende Flüssigkeit, auf deren Oberfläche wasserhelle Tropfen einer ölartigen Säure schwammen, roch deutlich nach *Baldriansäure*. Das saure Destillat wurde nun noch einmal mit Barytwasser gesättigt und mit Unterbrechungen, während welcher man noch Spuren von Krystallen (buttersaurer Baryt) erhielt, bis zur Trockne abgedampft. Das so erhaltene Barytsalz krystallisirte durchaus nicht, sondern trocknete zu einer gummiartigen Masse ein. Die Menge des bei 100° C. getrockneten Barytsalzes betrug einige Gramme. Ein Theil desselben wurde zur Darstellung des Silbersalzes verwandt; ein anderer mit Phosphorsäure destillirt, wobei man eine wasserhelle Säure erhielt, die auf Wasser ölartig schwamm, in

---

stärker saure Reaction als die Flüssigkeit, auf welcher sie schwamm. Mit Kali behandelt, nahm sie an Volum ab, ohne sich ganz zu lösen, wurde neutral, hörte auf nach Käse zu riechen und behielt blofs einen schwachen, aber äufserst unangenehmen, faeces-ähnlichen Geruch. Die Substanz hatte hiernach einen Theil der flüchtigen Säuren aufgenommen. Nach Sättigung des Destillats mit Barytwasser wurde sie in Aether aufgenommen, den sie schön intensiv kirschroth färbte. Es gelang nicht, sie zum Krystallisiren zu bringen. Wir haben sie nicht weiter untersucht.

Digitized by Google

gröfseren Mengen sich aber klar löste und unverkennbar nach Baldriansäure roch.

Die Analyse zeigte Folgendes :

0.6065 Grm. Silbersalz hinterliefsen beim Glühen 0,3140 Grm. Silber.

Dieses entspricht in 100 Theilen des Salzes : 55,56 Theilen Silberoxyd, und giebt für die Säure das Atomgewicht : 1160,58.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben :

I. 0,6455 Grm. Silbersalz, 0,6680 Kohlensäure und 0,25375 Wasser.

II. 0,7295 Grm. Silbersalz, 0,7765 Kohlensäure und 0,2950 Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.		II.		Mittel.
Kohlenstoff	28,443	—	29,266	—	28,854
Wasserstoff	4,337	—	4,482	—	4,409
Silberoxyd	55,560	—	55,560	—	55,560
Sauerstoff	11,660	—	10,692	—	11,177
	100,000	—	100,000	—	100,000.

Diese Procente geben das Aequivalentenverhältnifs :

$$C_{10}\ H_9\ O_3,\ AgO$$

und für die wasserfrei gedachte Säure mithin :

$$C_{10}\ H_9\ O_3.$$

Dieses sind aber die Formeln des *baldriansauren* Silberoxydes und der wasserfreien *Baldriansäure*, wie folgender Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt :

		Theorie.				Mitt. d. Vers.
10 Aeq.	Kohlenstoff	758,500	—	28,921	—	28,854
9 „	Wasserstoff	112,320	—	4,283	—	4,409
1 „	Silberoxyd	1451,607	—	55,357	—	55,560
3 „	Sauerstoff	300,000	—	11,439	—	11,177
1 „	baldrs. Silberoxyd	2622,427	—	100,000	—	100,000.

Gefundenes Atomgewicht 2612,187.

Digitized by Google

		Theorie.		Mitt. d. Vers.
10 Aeq.	Kohlenstoff	758,50	— 64,78	— 64,63
9 "	Wasserstoff	112,32	— 9,59	— 9,87
3 "	Sauerstoff	300,00	— 25,63	— 25,50
1 "	wasserfr. Badrians.	1170,82	— 100,00	— 100,00.

Die aus dem Barytsalze durch Destillation mit Phosphorsäure erhaltene Säure hatte in Bezug auf physikalische Eigenschaften und in ihrem Verhalten gegen Basen, namentlich gegen Zinkoxyd, alle Eigenschaften der Baldriansäure.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben :

0,54425 Grm. der Säure, 0,98225 Kohlensäure und 0,47300 Wasser.

Die nach diesen Zahlen berechneten Procente gaben die Formel :

$$C_{10} H_{12} O_6 = C_{10} H_9 O_3, 3 HO$$

Die analysirte Substanz war demnach das *Trihydrat der Baldriansäure.*

Folgende Zahlen drücken die berechneten und gefundenen Procente aus :

		Theorie		Versuch
10 Aeq.	Kohlenstoff	758,50	— 50,289	— 49,609
12 "	Wasserstoff	149,76	— 9,930.	— 9,765
6 "	Sauerstoff	600,00	— 39,781	— 40,626
1 "	Baldrians.-Trihydrat	1508,26	— 100,000	— 100,000

Der nach der ersten Destillation in der Blase zurückgebliebene Käse wurde mit Kali verseift, die Seife durch Schwefelsäure zersetzt, mit destillirtem Wasser übergossen und, unter Beobachtung der früheren Vorsichtsmafsregeln, einer zweiten Destillation unterworfen. Die Destillate, die bedeutend saurer waren, als die bei der ersten Destillation erhaltenen, wurden auf dieselbe Weise behandelt; nur geschah das Abdampfen in einer

Digitized by Google

Retorte, um alle Bildung von kohlensaurem Baryt *) zu vermeiden, was auch vollständig gelang **).

Die Barytsalzlösung wurde so lange abgedampft, bis aus der syrupartigen Mutterlauge sich keine Salzmassen mehr ablagerten. Diese Salzmassen wurden abgeseiht und aufgehoben, die Mutterlauge aber durch eine Lösung von schwefelsaurem Natron zersetzt, wobei sich aus der beträchtlichen Menge des gebildeten schwefelsauren Baryts ergab, dafs diese Mutterlauge die concentrirte Auflösung eines Barytsalzes war. Nach Entfernung des schwefelsauren Baryts wurde das in wässeriger Lösung erhaltene Natronsalz so lange im Wasserbade abgedampft, bis es sich zerreiben liefs. In diesem Zustande gewogen, betrug es 145,3 Grm. (4 Unzen und 7 Drachmen). Wir bereiteten aus diesem Natronsalz und heifsem Wasser eine concentrirte Lösung, zersetzten dieselbe durch eine ebenfalls heifse concentrirte Lösung von Weinsäure, und erhielten auf diese Weise eine ölartige Säure, die, wie uns Versuche überzeugten, eine etwas buttersäurehaltige Baldriansäure war.

Die eben erwähnten, von der Mutterlauge getrennten Salzmassen wurden mit 7 Theilen Wasser bis zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit heifs vom Ungelösten abfiltrirt. Es hatte sich hierbei der bei weitem gröfsere Theil der Salzmasse aufgelöst. Beim Erkalten zeigten sich in der Lösung nadelförmige Krystalle,

---

*) Beim Abdampfen aus offener Schaale (s. oben) hatte sich eine nicht unbedeutende Menge dieses Salzes gebildet.

**) Während dieses Abdampfens war mit der Retorte eine Vorlage verbunden, und in dieser verdichtete sich ein eigenthümlich schweifsartig riechendes, klares Wasser, welches weder sauer, noch alkalisch reagirte. — Bei unseren Versuchen, den riechenden Körper zu isoliren, konnten wir blofs durch Schütteln grofser Mengen des Destillats mit vielem Aether und Verdampfen des letzteren unbedeutende Spuren einer schmierigen, gelblichen Substanz erhalten, die den erwähnten Geruch besafs.

die in ziemlich voluminösen Büscheln zusammenhingen. Durch Umkrystallisiren gereinigt, wurden sie analysirt, wobei sich Folgendes ergab :

0,521 Grm. des Barytsalzes gaben beim Glühen 0,27725 Grm. kohlensauren Baryt; diese Verhältnisse geben für 100 Theile des Salzes 41,33 Baryt und für die Säure das Atomgewicht 1359,7.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben :

0,47825 Grm. des Barytsalzes, 0,691 Kohlensäure und 0,265 Wasser.

Diesen Resultaten entspricht die Formel des *capronsauren Baryts* : C_{12} H_{11} O_3, BaO, wie man aus der Vergleichung der gefundenen und berechneten Procente ersieht :

			Theorie.				Versuch.
12 Aeq.	Kohlenstoff	910,20	—	39,50	—	40,04
11 „	Wasserstoff	137,28	—	5,95	—	6,15
1 „	Baryt	956,88	—	41,53	—	41,33
3 „	Sauerstoff	300,00	—	13,02	—	12,48
1 „	capronsaurer Baryt	2304,00	—	100,00	—	100,00.

Gefundenes Atomgewicht : 2316,58.

Das nach Ausscheidung des capronsauren Baryts in der Lösung enthaltene Barytsalz wollte nicht recht krystallisiren *). Wir zersetzten es daher durch Phosphorsäure und erhielten durch Destillation die concentrirte Säure wasserhell und farblos. Schon wegen der Gewinnungsart mufsten wir eine Beimengung von Baldriansäure voraussetzen, und darauf wies auch der Geruch hin; denn obgleich dieser der der Buttersäure war, so konnte man doch beim Reiben der Säure zwischen den Fingern einen Beigeruch von Baldriansäure wahrnehmen. Die Quantität der letztern war aber jedenfalls gering, denn die Säure löste sich in

*) Ein späterer Versuch überzeugte uns, dafs dieses von der unreinen Beschaffenheit der Lösung, welche gelblich gefärbt war, abhing.

allen Verhältnissen in Wasser. Die Säure wurde nun in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte mit Natron gesättigt, mit der andern, aus freier Säure bestehenden Hälfte vermischt und das Ganze der Destillation unterworfen. Es wurde die Hälfte abdestillirt und aus der in der Vorlage erhaltenen Säure das Silbersalz dargestellt.

0,2715 Grm. dieses Silbersalzes hinterliefsen beim Glühen 0,1500 Silber.

Dieses giebt für 100 Theile des Salzes 59,34 Theile Silberoxyd und das Atomgewicht des Salzes 2446,407.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben :

0,3355 Grm. desselben Silbersalzes, 0,3095 Kohlensäure und 0,1165 Wasser.

Das diesen Werthen entsprechende Aequivalentenverhältnifs ist :

$$C_8 H_7 O_3, AgO$$

d. h. die Formel des *buttersauren Silberoxydes.*

Folgendes sind die gefundenen Procente, verglichen mit denen, welche die Theorie verlangt :

			Theorie				Versuch
8	Aeq.	Kohlenstoff	606,800	—	24,81	—	25,27
7	»	Wasserstoff	87,360	—	3,57	—	3,74
1	»	Silberoxyd	1451,607	—	59,35	—	59,34
3	»	Sauerstoff	300,000	—	12,27	—	11,65
1	»	butters. Silberoxyd	2445,767	—	100,00	—	100,00.

Gefundenes Atomgewicht 2446,407.

Das nach der Behandlung der ursprünglichen Barytsalzmasse mit 7 Theilen kochenden Wassers ungelöst Zurückgebliebene zeigte sich als aus zwei verschiedenen Salzen bestehend, die, wie zu erwarten war, als *caprin-* und *caprylsaurer Baryt* erkannt wurden. Das Trennen beider Salze von einander ge-

Digitized by Google

schah auf die von Hrn. Lerch *) beschriebene, auf der verschiedenen Löslichkeit dieser Salze beruhende Weise.

Wir führen hier die Resultate der Analyse beider Salze an:

Die Analyse des schwerer löslichen Barytsalzes zeigte Folgendes:

I. 0,642 Grm. Barytsalz hinterliefsen beim Glühen 0,265 Grm. kohlensauren Baryt.

II. 0,780 Grm. desselben Salzes hinterliefsen 0.314 Grm. kohlensauren Baryt.

Dieses giebt für 100 Theile des untersuchten Salzes:

	I.		II.		Mittel
Baryt	32,06	—	31,29	—	31,68.

und das Atomgewicht des Salzes:

I.		II.		Mittel
2986,50	—	3062,19	—	3024,34.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben:

I. 0,2660 Grm. des Barytsalzes 0,4830 Kohlensäure und 0,1888 Wasser.

II. 0,1895 Grm. Barytsalz 0,3445 Kohlensäure und 0,1335 Wasser.

In Aequivalenten entsprechen diese Zahlen der Formel des *caprinsauren Baryts*:

$$C_{20}\ H_{19}\ O_3,\ BaO,$$

wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

			Theorie		I.	II.	Mittel
20	Aeq.	Kohlenstoff	1517,00	50,38	49,97	50,13	50,05
19	»	Wasserstoff	237,12	7,87	7,85	7,81	7,83
1	»	Baryt	956,88	31,78	31,68	31,68	31,68
3	»	Sauerstoff	300,00	9,97	10,50	10,38	10,44
1	»	caprins. Baryt	3011,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Gefundenes Atomgewicht 3024,34

*) Siehe Ann. der Chem. und Pharm. Bd. XLIX, S. 212 ua 313.

Bei der Analyse des löslicheren Salzes fanden wir Nachstehendes :

0,6145 Grm. des Barytsalzes hinterliefsen beim Glühen 0,2815 kohlensauren Baryt.

Hiernach enthalten 100 Theile des Salzes 35,93 Baryt, und das Atomgewicht des Salzes ist 2662,61.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben

0,241 Grm. des Barytsalzes 0,400 Grm. Kohlensäure und 0,153 Wasser.

Diese Resultate geben die Formel des *caprylsauren Baryts* :

$$C_{16}\ H_{15}\ O_{3},\ BaO,$$

und folgende Procente, denen wir die nach dieser Formel berechneten beifügen :

			Theorie				Versuch
16 Aeq.	Kohlenstoff		1213,60	—	45,66	—	45,24
15 »	Wasserstoff		187,20	—	7,01	—	7,16
1 »	Baryt		956,88	—	36,01	—	35,93
3 »	Sauerstoff		300,00	—	11,29	—	11,67
1 »	capryls. Baryt		2657,68	—	100,00	—	100,00

Gefundenes Atomgewicht 2662,61.

Nichtflüchtige Käsebestandtheile.

Der Limburger Käse, den wir zu nachstehenden Versuchen anwandten, war aus derselben Quelle bezogen und genau von denselben Eigenschaften, als derjenige, welcher uns die flüchtigen Säuren geliefert hatte.

Ausziehung mit Alkohol.

5 Pfund hess. dieses Käses, von dem man die Rinde so weit entfernt hatte, als sie von Aufsen herrührende mechanische Beimengungen zeigte, wurden zerkleinert und so lange mit kochendheifsem Weingeist von 0,825 spec. Gew. behandelt, bis

Digitized

dieser nichts mehr aufnahm. Der heifs filtrirte weingeistige Auszug setzte beim Erkalten einen körnigen, weifsen Niederschlag ab, der einen Stich in's Gelbliche zeigte. Dieser Niederschlag liefs sich durch Schütteln mit der darüberstehenden weingeistigen Flüssigkeit oder durch Kneten mit einem kaltem Körper zu einer gelblichen Buttermasse vereinigen, die in ihren äufseren Eigenschaften der gewöhnlichen Butter vollkommen ähnlich war. *)

Die von dieser Butter kalt abfiltrirte weingeistige Lösung wurde destillirt, der butterige Rückstand der übrigen, durch's Erkalten erhaltenen Buttermasse beigefügt, das Ganze in vielem heifsem Aether gelöst und noch warm filtrirt. Die gelbe Lösung setzte, erkaltet, nach einiger Zeit Flocken von weifsen Fettkrystallen ab. Diese wurden abfiltrirt, auf dem Filtrum ein paar Mal in kaltem Aether ausgewaschen, und dann von neuem in vielem kochenden Aether gelöst. Die beim Erkalten (immer erst nach mehreren Stunden) abgeschiedenen Krystalle waren nicht im Mindesten gelb; man liefs sie aber noch zweimal aus vielem Aether krystallisiren, und man erhielt nun an den Wänden des Glases schneeweifse, in hanfkorngrofsen Flocken gruppirte Fettkrystalle von ganz ausgezeichneter Schönheit. Auf einem Filtrum gesammelt und unter der Luftpumpe getrocknet hatten sie ein silberglänzendes Ansehen und erschienen unter dem Mikroscop aus büschelförmig vereinigten Nadeln bestehend.

Diese Krystalle schmelzen bei 53° C. zu einem klaren, farb-

---

*) Schmolz man sie in diesem Zustande, so bildete sie kein klares Oel, sondern war durch eine weifse, pulverige Beimischung getrübt. Dieses Pulver wurde auf einem feinen Filtrum gesammelt, und mit siedendem Weingeist geschüttelt; allein es blieb ungelöst. Mit Natronkalk erhitzt, gab es Ammoniak. Es verhielt sich im Uebrigen ganz wie das unten zu erwähnende Kasein, und war offenbar bei der ersten Filtration mechanisch durch's Filtrum mit fortgerissen worden oder im Weingeist gelöst. (Ob es *Aposepedin* enthielt?)

Digitized by Google

losen Oel, welches bei 41° C. zu einem schwach durchscheinenden Fett von glatter Oberfläche erstarrt. — Für sich erhitzt liefern sie *Akrolein.*

Die Elementaranalyse zeigte Folgendes:

I. 0,3025 Grm. der fetten Substanz, mit *Kupferoxyd* verbrannt gaben 0,8440 Grm. Kohlensäure und 0,3660 Grm. Wasser.

II. 0,5160 Grm. derselben, doch zu einer andern Zeit bereiteten Substanz, mit *chromsaurem Bleioxyd* verbrannt, gaben 0,4280 Grm. Kohlensäure und 0,5660 Grm. Wasser.

Diese Resultate geben nachstehende Procente:

	I.		II.		Mittel.
Kohlenstoff	76,727	—	76,096	—	76,412
Wasserstoff	12,324	—	12,170	—	12,247
Sauerstoff	10,949	—	11,734	—	11,341.

Ein Theil der fetten Substanz wurde mit Kali verseift, und die Seife durch Weinsäure zersetzt. Die abgeschiedene fette Säure schmolz bei 60° — 61° C. und erstarrte bei 57° — 58° C. zu einer wachsähnlichen Masse mit glatter Oberfläche.

Ein Theil der Säure wurde mit Kali gesättigt, und die Verbindung durch neutrales essigsaures Bleioxyd zersetzt. Das gebildete Bleioxydsalz schien sowohl an kalten, als siedenden Aether nur äufserst wenig abzugeben.*)

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben

0,261 Grm. der fetten Säure 0,718 Grm. Kohlensäure und 0,296 Wasser.

Schon die oben beschriebenen Eigenschaften der Säure stimmen mit denen *der Margarinsäure* überein, und die Resultate der hier angeführten Elementaranalyse führen dahin, dafs die

*) Wir müssen bedauern, dafs wir das Atomgewicht der Säure nicht bestimmen konnten, indem uns der hierzu bestimmte Theil der Substanz verunglückte.

Digitized by Google

untersuchte Säure *Margarinsäurehydrat* war. Diese Resultate geben zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff das Aequivalentenverhältnifs :

67,76 : 68,32 : 8,

was wohl ohne Zwang der Formel

$$C_{68} H_{68} O_8 = C_{68} H_{66} O_6 , 2 HO$$

entspricht.

Folgende Zahlen drücken die berechnete und gefundene procentische Zusammensetzung aus :

			Theorie		Versuch.
68	Aeq.	Kohlenstoff	5157,80	75,778	75,643
68	„	Wasserstoff	848,64	12,468	12,583
8	„	Sauerstoff	800,00	11,754	11,771
1	„	Margarinsäurehydrat	6806,44	100,000	100,000.

Kehren wir nun zur Betrachtung des durch Krystallisation aus Aether erhaltenen, neutralen Fettes zurück.

Aus den bisher angeführten Versuchen scheint einerseits hervorzugehen, dafs dieses Fett Glyceryloxyd (Bildung von Acrolein bei der trocknen Destillation) und Margarinsäure enthielt, andrerseits aber auch, dafs es weder Stearin (Schmelzpunkt des Fettes und der Säure), noch Oleïn (Verhalten des Bleisalzes der Säure zu Aether) enthielt, und mithin sehr wahrscheinlich reines, oder wenigstens höchst reines *Margarin* war.

Die oben angeführten gefundenen Procente zeigen die für einen Körper von hohem Atomgewicht bedeutende Differenz von 0,00631 Kohlenstoff und 0,00154 Wasserstoff.

Das Mittel beider Procente entspricht genau der Formel:

$$C_{71} H_{69} O_8 .$$

Nimmt man hiervon die Elemente von 1 Aeq. wasserfrei gedachter Margarinsäure und von 1 Aeq. Glyceryloxyd (Lipyloxyd $= C_3 H_2 O$), so bleibt 1 Aeq. Wasser zurück.

Digitized by Google

$$
\begin{array}{r l}
 & C_{71}\ H_{69}\ O_{8} \\
\text{minus} & \left\{\begin{array}{l} C_{68}\ H_{66}\ O_{6} \\ C_{3}\ H_{2}\ O \end{array}\right. \\
\hline
 & H\ \ O.
\end{array}
$$

Das in Rede stehende Margarin wäre hiernach ein Margarinsalz mit zweierlei Basis (Glyceryloxyd und Wasser) und seine rationelle Formel :

$$C_{68}\ H_{66}\ O_{6} \left\{\begin{array}{l} HO \\ C_{3}\ H_{2}\ O. \end{array}\right.$$

Nachstehende Zahlen zeigen die nach dieser Formel berechneten Procente, verglichen mit denen, die das Mittel unserer Analysen giebt :

	Theorie		Mittel der Versuche.
71 Aeq. Kohlenstoff	5385,35	76,43	76,412
69 „ Wasserstoff	861,12	12,22	12,247
8 „ Sauerstoff	800,00	11,35	11,341
1 „ saures margarins. Glyceryloxyd	7046,47	100,00	100,000

Die ursprüngliche ätherische Lösung der Käsebutter, aus welcher das Margarin durch Krystallisation gewonnen worden war, hinterliefs nach dem Abdestilliren des Aethers ein gelbgefärbtes Oel, welches in der Kälte Margarin absetzte, und wohl gröfstentheils unreines Oleïn war. Wir haben es nicht weiter untersucht.

Ausziehung mit Aether.

Der durch Alkohol erschöpfte Käse, welcher nun eine pulverige Form angenommen hatte, wurde wiederholentlich mit siedendem Alkohol behandelt. Doch schon der erste ätherische Auszug hinterliefs bei dem Abdestilliren des Aethers blofs einen ganz unbedeutenden Anflug von Fett.

Ausziehung mit Wasser.

Nach der vollständigen, bald erzielten Erschöpfung des

Digitized by Google

Käsepulvers mit Aether, wurde dasselbe mit destillirtem Wasser gekocht. Es trat sogleich eine bedeutende Volumverminderung des Käsepulvers ein. Der heiſs auf's Filtrum gebrachte wässrige Auszug ging äuſserst schwierig durch, war vollkommen klar und blieb es beim Erkalten.

Setzte man diesem Auszuge verdünnte Schwefelsäure oder Alkohol hinzu, so erhielt man in beiden Fällen einen schneeweiſsen käsigen Niederschlag; doch mit dem Unterschiede, daſs der durch Schwefelsäure erhaltene erst nach einigem Auswaschen anfing sich in heiſsem Wasser zu lösen, während der durch Zusatz von Alkohol entstandene Niederschlag sich selbst in lauwarmen Wasser löste. Man kann diesen Niederschlag wiederholentlich in Wasser lösen und durch Alkohol herstellen, ohne daſs seine Löslichkeit modificirt wird. *)

Dieser durch Alkohol erzeugte Niederschlag zieht sich beim Stehenlassen zu einer halbdurchsichtigen, elastischen Masse zusammen, wobei ein Theil Flüssigkeit gleichsam ausgepreſst wird, und bildet nach dem Austrocknen eine braungelbe, schwer pulverisirbare Masse, die beim Verbrennen eine ansehnliche Menge anorganischen Rückstandes hinterläſst.

Das nach der ersten Behandlung mit siedendem Wasser ungelöst gebliebene Käsepulver wurde nun wiederholentlich mit Wasser ausgekocht. Die Dekokte wurden hierbei jedesmal immer ärmer und ärmer an aufgelöster Käsematerie; diese letztere, durch Alkohol präcipitirt und dann geglüht, schien aber

---

*) Setzt man einer etwas concentrirten Auflösung dieses Käsestoffs in Wasser ungefähr ein gleiches Volum Aether hinzu, und dann etwas Alkohol, so erhält man durch Schütteln dieses Käsein im Zustande der feinsten Zertheilung. Das ganze Gemenge stellt eine durchscheinende gelatinöse Masse dar, die einem Niederschlage von Thonerdehydrat ähnlich ist.

Digitized by Google

immer dieselbe verhältnifsmäfsige Menge anorganischer Stoffe zu hinterlassen.

Anders verhielt es sich mit dem ungelöst bleibenden Käsepulver; denn in demselben Maafse als es an das Wasser lösliche Materie abgegeben hatte, hinterliefs es auch beim Glühen weniger anorganische Stoffe, und als das Wasser, während der letzten Decoctionen, nur äufserst wenig mehr aufnahm, hinterliefs auch das Käsepulver blos unbedeutende Spuren anorganischer Rückstände.

Ueber den Antheil der einzelnen anorganischen Bestandtheile an der Löslichmachung des Käsestoffes haben wir keine Versuche angestellt; in den wässerigen Käsedecocten, aus denen der Käsestoff durch Säuren niedergeschlagen worden war, fanden wir :

Kalk.	Phosphorsäure.
Magnesia (wenig).	Chlor.
Natron.	Schwefelsäure.
Kali.	
Eisen (Spuren).	

Um die in der wässrigen Lösung enthaltene Käsematerie rein von anorganischen Stoffen zu erhalten, wurde der durch Schwefelsäure hervorgebrachte Niederschlag so lange wiederholentlich in kohlensaurem Natron gelöst und durch Schwefelsäure präcipitirt, bis der ausgewaschene Niederschlag beim Verbrennen im Platintiegel nichts mehr hinterliefs.

Das so bereitete Kasein war sowohl in kaltem, als kochendem Wasser unlöslich, und zeigte auch in seinen übrigen Eigenschaften, in seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren, eine vollkommene Identität mit dem Kasein der frischen Milch.

Getrocknet, auf's Feinste pulverisirt und dann wieder bei 100° C. so lange getrocknet, bis es keine Gewichtsverminderung mehr erlitt, wurde es der Elementaranalyse unterworfen.

Digitized by Google

I. 0,4940 Grm. dieses Kaseïns gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,9805 Grm. Kohlensäure unb 0,3200 Grm. Wasser.

II. Der Stickstoff wurde nach der sogenannten *qualitativen* Methode auf die Art bestimmt, dafs, nachdem durch Verbrennung eines Drittels der Substanz die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre vertrieben worden war, die Verbrennung zu Ende geleitet, und sämmtliches Gas in graduirten Röhren aufgefangen wurde. Die hierbei erhaltenen 458,6 Kubikcentimeter Gas hinterliefsen, nach Absorption der Kohlensäure, 51,4 Kubikcentimeter Stickstoffgas.

Den Ergebnissen dieser Analysen entsprechen folgende Procente.

	I.	II.
Kohlenstoff	54,575	—
Wasserstoff	7,186	—
Stickstoff	—	16,079.

Diese Werthe stehen am nächsten denen, die Mulder *) für das frische Kaseïn fand. Wir stellen hier beide zusammen, und fügen ihnen, als theoretischen Anhaltspunkt, die nach der von Mulder aufgestellten Zusammensetzung des Kaseïns = 10 Aeq. Proteïn + 1 Aeq. Schwefel [= 10 ($C_{40} H_{31} N_5 O_{12}$) S] berechneten Procente bei.

		Theorie		Mulder. Frisches Kaseïn	Unser Versuch. Kaseïn d. faulen Limburger Käses
400 Aeq.	Kohlenstoff	30340,000	54,902	54,763	54,575
310 „	Wasserstoff	3868,800	7,001	7,182	7,186
50 „	Stickstoff	8851,800	16,018	15,867	16,079
120 „	Sauerstoff	12000,000	21,715	21,824	22,160
1 „	Schwefel	201,165	0,364	0,364	
1 „	Kaseïn	55261,765	100,000	100,000	100,000.

*) Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3te Aufl., Bd. IX. S. 682.

Digitized by Google

Nachstehendes Verzeichnifs begreift die im Obigen als Bestandtheile des faulen Limburger Käses berührten Verbindungen:

Buttersäure	$C_8\ H_7\ O_3,\ HO.$
Baldriansäure	$C_{10}\ H_9\ O_3,\ HO.$
Capronsäure	$C_{12}\ H_{11}\ O_3,\ HO.$
Caprylsäure	$C_{16}\ H_{15}\ O_3,\ HO.$
Caprinsäure	$C_{20}\ H_{19}\ O_3,\ HO.$
Margarinsäure	$C_{68}\ H_{66}\ O_6;\ 2\ HO.$
Margarin	$C_{68}\ H_{66}\ O_6,\ C_3\ H_2\ O,\ HO.$
Unverändertes Kaseïn.	

Was die relative Menge der flüchtigen Säuren in dem von uns gewählten Käse betrifft, so war die der Caprin-, Capryl- und Capronsäure am geringsten; dann folgt die Buttersäure, deren Quantität schon weit bedeutender war, und am reichhaltigsten zeigte sich der Käse an Baldriansäure.

Auch Balard*) erhielt, durch Destillation der Rinden des Roquefortor Käses mit verdünnter Schwefelsäure eine Säure, die er zwar nicht analysirte, die aber alle Eigenschaften der Baldriansäure besafs, und es hat, hält man die von Chevreul in dem Fischthran und den Beeren von *Viburnum Opulus* entdeckte Phocensäure identisch mit der Baldriansäure, die sogenannte spontane Erzeugung dieser Säure schon manche Beispiele aufzuweisen.

Selbst in sehr stark riechenden Käsemassen scheint sich das Kaseïn unter Umständen zum gröfsten Theil unverändert zu erhalten. Dieses gilt wenigstens von dem im Wasser löslichen, mit anorganischen Stoffen verbundenen Käsestoff, welcher in dem von uns benutzten Käse gegen $\frac{3}{4}$ des entbutterten Käsepulvers ausmachte.

*) Annal. d. Chim. et de Phys. 3. serie, T. XII, 1844, p. 317.

Ueber eine merkwürdige Veränderung des Morphins durch Schwefelsäure;

von *A. E. Arppe.*

Das Morphin bietet eine sehr auffallende Erscheinung dar, welche bis jetzt unbeachtet geblieben ist. Löst man nämlich diese Salzbasis in einem Ueberschufs von Schwefelsäure auf und dampft die saure Flüssigkeit bis zur anfangenden Zersetzung ab, so wird aus der bräunlichen Masse durch zugemischtes Wasser ein weifser Körper abgeschieden, der kein schwefelsaures Morphin ist, überhaupt kein Morphin enthält, welches hierbei ganz verschwindet.

Zur näheren Ausmittelung dieses Verhaltens habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Wöhler einige Versuche angestellt, welche ich hier mittheilen will.

Die in Rede stehende weifse Substanz wird nach folgendem Verfahren in gröfster Menge erhalten: krystallisirtes schwefelsaures Morphin wird mit einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen, die Masse abgedunstet und bis zu 150 oder 160° erhitzt. Die so erhaltene braune Masse wird mit Wasser gekocht, wodurch der bei Hinzufügung des Wassers entstandene weifse Niederschlag vollständig aufgelöst wird. Die Lösung wird kochendheifs filtrirt, wobei der weifse Körper in der durchgegangenen Flüssigkeit sich wieder abscheidet, wenn die Auflösung hinreichend concentrirt war. Der Theil der braunen Masse, welcher von Wasser nicht aufgenommen wurde, wird nochmals auf dieselbe Weise behandelt; nur ist zu bemerken, dafs einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt werden müssen, um beim Kochen eine vollständige Auflösung zu bewirken. Hat man eine wohlgetroffene Quantität von Schwefelsäure angewendet und ist bei der Eindampfung die angegebene

Digitized by Google

Temperatur nicht überschritten, so ist der gebildete Niederschlag vollkommen weifs, die über ihm stehende Flüssigkeit nahe farblos und das Filtrum nur von einer unbeträchtlichen Menge eines lichtbraunen Körpers gefärbt. Die weifse Substanz, auf einen Filtrum gesammelt, läfst sich mit kaltem Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure sehr leicht auswaschen, wird dann auf Löschpapier von der anhängenden Flüssigkeit befreit und zuletzt in einer sehr mäfsigen Wärme getrocknet. Die Mutterlauge enthält zwar etwas von der Substanz aufgelöst; versucht man aber, sie durch Eindampfen daraus zu gewinnen, so erhält man immer nur ein sehr unreines Präparat.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind folgende: seine Farbe ist weifs und nach dem Trocknen immer reiner als im feuchten Zustande, oft doch mit einem Stich ins Bräunliche, welcher durch die gewöhnlichen Reinigungsmittel nicht zu entfernen ist. In der Flüssigkeit aufgeschlemmt, scheidet er sich leicht in grofsen käseartigen Flocken ab, die beim Eindampfen aufserordentlich stark zusammenschrumpfen. Unter dem Mikroscope stellt er sich, bei 200facher Vergröfserung, als eine aus runden, glänzenden Kügelchen bestehende, vollkommen homogene, nicht krystallinische Masse dar.

Der Luft ausgesetzt wird er auf der Oberfläche nach und nach grünlich; in Wasser mag er zwar in geringer Menge auflöslich seyn, die Auflösung wird aber beim Kochen zersetzt und nimmt eine intensiv smaragdgrüne Farbe an. Von Alkohol und Aether wird er nicht aufgelöst oder verändert. In sauren Flüssigkeiten, namentlich wenn Schwefelsäure oder Salzsäure vorhanden ist, wird er mit der gröfsten Leichtigkeit, ohne Veränderung, aufgelöst. Alle Versuche aber, salzartige Verbindungen darzustellen, sind mir nicht gelungen; denn aus den verdünnten Auflösungen scheidet sich die Substanz beim Eindampfen unverändert ab und von den concentrirten Säuren wird sie, mit Hinterlassung eines braunen Körpers, zersetzt.

Die alkalischen Flüssigkeiten, besonders wenn sie kaustisch und concentrirt sind, wirken auf ähnliche Weise, wie die concentrirten Säuren: sie zerstören die Substanz und bringen ein braunes Zersetzungsproduct hervor.

In den sauren Auflösungen werden von Kali und Ammoniak reichliche Niederschläge erzeugt, die in einem Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löslich sind. Kohlensaures Ammoniak giebt auch einen Niederschlag, löst ihn aber nicht auf. Diese Niederschläge, die durch Alkalien hervorgebracht sind, zeichnen sich ganz besonders dadurch aus, dafs sie, in Berührung mit der Luft gelassen, in kurzer Zeit eine mehr oder weniger dunkelgrüne Farbe annehmen, indem sie in einen andern Körper umgewandelt werden.

Die weifse Substanz enthält Schwefelsäure. Ihr Schwefelsäuregehalt ist gröfser als der des schwefelsauren Morphins. Aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung wird durch Chlorbarium nur ein Theil der Schwefelsäure abgeschieden, während der andere Theil erst durch Zersetzung mit Chlor zum Vorschein gebracht werden kann.

Morphin konnte auf keine Weise aus diesem Körper wieder abgeschieden werden.

Ich werde jetzt die Analysen anführen, die ich zur Ausmittelung der chemischen Zusammensetzung der neuen Verbindung angestellt habe, im Voraus bemerkend, dafs das Trocknen der Substanz im Wasserbade in einem durch Chlorcalcium entwasserten Strome von kohlensaurem Gas bewerkstelligt wurde.

1) Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurden 0,544 Grm. mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt. Bei der Digestion sonderte sich ein gelbes, flockiges Zersetzungsproduct ab, welches auf ein Filtrum genommen, ausgesüfst und mit einer Mischung von Salpeter und Kalk verbrannt wurde. Die geglühte

Digitized by Google

Masse wurde in Salzsäure gelöst, mit Chlorbarium gefällt und gab 0,004 schwefelsauren Baryt. Die klare zersetzte Flüssigkeit gab mit Chlorbarium 0,228 schwefelsauren Baryt. In Allem hat man folglich erhalten 0,232 Barytsalz, oder auf 100 Theile 14,66 Schwefelsäure.

2) 0,765 wurden mit Kalk und Salpeter geglüht und gaben mit Chlorbarium 0,314 schwefelsauren Baryt, entsprechend 14,14 pC. Schwefelsäure.

3) 0,967 in chlorwasserstoffsaurem Wasser gelöst und mit Chlorbarium gefällt, gaben 0,25 schwefelsauren Baryt oder 8,89 pC. Schwefelsäure.

4) 0,228 auf dieselbe Weise behandelt gaben nur 0,045 schwefelsauren Baryt oder 6,55 pC. Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde die Substanz in einem Kupferschiffchen abgewogen und dieses mit seinem Inhalt in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr zwischen Schichten von Kupferoxyd, dem etwas Manganoxydoxydul beigemischt war, eingethan. Nach der Verkohlung der Substanz wurde die vollständige Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas ausgeführt. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

5) 0,5295 gaben Kohlensäure 1,189 oder 61,22 pC. Kohlenstoff, und 0,266 Wasser oder 5,58 Wasserstoff.

6) 0,331 gaben 0,749 Kohlensäure, oder 61,12 pC. Kohlenstoff, und 0,177 Wasser, oder 5,88 pC. Wasserstoff.

7) Zur Bestimmung des Stickstoffs wurden 0,324 mit Natronkalk verbrannt und gaben 0,090 metallisches Platin, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 3,96 pC.

Aus folgender übersichtlicher Darstellung geht der Zusammenhang zwischen den gefundenen Zahlen und den einfachsten Atomverhältnissen hervor:

Digitized by Google

	Gefunden					Atome		Berechnet
Schwefelsäure	14,66	—	14,14	—	$\dddot{S}^5$	—	14,63
Kohlenstoff	61,12	—	61.22	—	C^{140}	—	61,41
Wasserstoff	5,88	—	5,58	—	H^{80}	—	5,84
Stickstoff	3,96	—		—	N^4	—	4,11
Sauerstoff					O^{24}	—	14,01.

Der organische Bestandtheil dieser Verbindung ist, seinem Aequivalente nach, gleich 4 Atomen Morphin; sie kann folglich durch die Formel:

$$4\ (C^{35}\ H^{20}\ N\ O^6) + 5\ \dddot{S}$$

ausgedrückt werden.

Wie diese Zusammensetzung theoretisch zu betrachten sey, kann wohl schwerlich abgemacht werden, bevor mehrere gleichartige Verbindungen entdeckt werden. Es wäre aber möglich, dafs sie dann im Stande seyn wird, einiges Licht über die räthselhafte Constitution der vegetabilischen Salzbasen zu werfen.

Geht man von der Annahme aus, dafs das Morphin eine copulirte Ammoniakverbindung ist, so kann sein schwefelsaures Salz, welches, wie die Salze der organischen Basen im Allgemeinen, ein Atom Wasser enthält, durch die Formel $C^{35}\ H^{17}\ O^6 + N\ \dot{H}^4\ \dddot{S}$ ausgedrückt werden, d. h. es enthält statt des Ammoniaks ein Atom Ammoniumoxyd. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wird alles Wasser ausgetrieben, und es bilden sich die von Hrn. Prof. H. Rose entdeckten schwefelsauren *Ammoniaksalze*, in welchen das Ammoniak mit der Schwefelsäure copulirt ist. Von diesen Verbindungen ist die neutrale $= NH^3\ \dddot{S}$ und die saure, welche Jacquelain analysirt hat, $= 3\ NH^3 + 4\ \dddot{S}$. Haben sich beide diese Salze in der von mir untersuchten Substanz gebildet, so mufs die oben angegebene Zusammensetzung herauskommen, wie leicht zu ersehen ist, und die rationelle Formel wäre demnach:

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{r}(C^{35}\,H^{17}\,O^{6} + NH^{3}) + \ddot{S}\\ + 3\,(C^{35}\,H^{17}\,O^{6} + NH^{3}) + 4\,\ddot{S}\end{array}\right\}$$

Für diese Vorstellungsweise spricht zwar die Thatsache, dafs wasserfreie Schwefelsäure über verwittertes Morphin geleitet, diesen Körper hervorbringt; doch mufs die Veränderung, die das Morphin hierbei erleidet, tiefer eingreifend seyn, da dasselbe aus dieser Verbindung nicht mehr abgeschieden werden kann. Auch der Umstand, dafs ein Theil Schwefelsäure von Chlorbarium niedergeschlagen, während in den Ammoniaksalzen nichts davon gefällt wird, ist mit der hier ausgesprochenen Ansicht nicht recht in Einklang zu bringen; könnte aber doch aus einer, durch die zur Auflösung angewandte Säure möglicherweise bewirkte Zersetzung erklärt werden.

Schliefslich will ich bemerken, dafs ich in Bezug auf die Zusammensetzung des oben erwähnten grünen Körpers, welcher ein Metamorphosproduct der weifsen Substanz ist, nur dessen Schwefelsäuregehalt in einem Versuche bestimmt habe.

0,530 Grm. wurden mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zersetzt; ein gelbes Zersetzungsproduct schlug sich nieder und gab nach dem Glühen mit Kalk und Salpeter 0,037 schwefelsauren Baryt, oder 2,40 pC. Schwefelsäure. Aus der Flüssigkeit wurde mit Barytsalz 0,0545 schwefelsaurer Baryt erhalten, entsprechend 3,53 pC. Schwefelsäure. Die grüne Substanz enthielt demnach 5,93 pC. Schwefelsäure, oder nur $^3/_8$ von dem Schwefelsäuregehalt der weifsen Substanz.

Notiz über den Farbstoff der Cocchenille;

von *Demselben.*

Ueber verschiedene organische Farbstoffe ist eine Abhandlung von Hrn. Preisser erschienen, welche, wenn die angege-

benen Thatsachen könnten bestätigt werden, von großsem theoretischem Werthe seyn würde. Namentlich den Farbstoff der Cocchenille betreffend ist Hr. Preisser zu so unerwarteten Resultaten gelangt, dafs sie eine Prüfung durch controlirende Versuche unerläfslich machen.

Durch Hrn. Prof. Wöhler aufgefordert, habe ich eine Untersuchung dieser Substanz unternommen, um überhaupt eine bestimmte Kenntnifs dieses viel angewandten und wenig studirten Körpers zu gewinnen. Im Verlaufe derselben bin ich aber auf Schwierigkeiten gestofsen, welche eine Abbrechung meiner Versuche zur Folge gehabt haben, und die gewonnenen Resultate können defshalb dem Chemiker nur als eine Kritik der Preisser'schen Arbeit einiges Interesse darbieten.

Hr. Preisser bereitet das Coccusroth oder den Carmin auf eine sehr einfache Weise. Er zieht die Cocchenille mit Aether aus, macht dann eine Abkochung mit Wasser, und schlagt aus der wässrigen Auflösung den Carmin mit einem sogenannten Bleioxydhydrat nieder. Den Bleiniederschlag zersetzt er mit Schwefelwasserstoff, und dampft die Flüssigkeit, die farblos seyn soll, zur Krystallisation ab; die Krystalle, welche auch farblos sind, werden *Carmein* genannt; an der Luft nehmen sie nach und nach erst eine gelbe, dann eine rothe Farbe an, indem sie sich in *Carmin* umwandeln.

Das Bleipräparat, welches Hr. Preisser in seiner Untersuchung über die Farbstoffe angewandt hat, ist der beste Beleg für die Oberflächlichkeit derselben. Aus einer Lösung mit salpetersaurem Blei schlägt er mit Ammoniak dieses Präparat nieder, und nennt es Beioxydhydrat. Es kann aber keinem Chemiker unbekannt seyn, dafs die so erhaltene Verbindung nicht Bleioxydhydrat ist, sondern ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $2\,\dot{P}b^3\,\ddot{N}O_5 + 3\,\dot{H}$ ausgedrückt wird.

Ich habe dieses Salz bereitet, und Versuche damit nach den

Digitized by Google

von Hrn. Preisser angegebenen Vorschriften angestellt, aber kaum eine von den Erscheinungen beobachtet, die er beschrieben hat. Der Farbstoff schlägt sich allerdings mit dem Bleisalze vollständig nieder, und die Flüssigkeit wird entfärbt. Wird aber der wohl ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht Schwefelblei, und der Farbstoff vertheilt sich in der Flüssigkeit, welche roth gefärbt und stark sauer ist. Wird diese Flüssigkeit abgedampft, so kommen bald Dämpfe von salpetriger Säure zum Vorschein; wird sie dann erkalten gelassen, so scheidet sich nichts aus der Auflösung aus.

Beim fortgesetzten Abdampfen tritt, unter heftiger Gasentwickelung, die zersetzende Einwirkung der Salpetersäure ein, die Flüssigkeit wird gelblich und ein gelbes Zersetzungsproduct sondert sich ab. Nach einiger Zeit bilden sich in der Flüssigkeit deutliche Krystalle von rhombischer Form mit zweiseitig zugespitzten Endflächen. Diese Krystalle sind ohne Zweifel identisch mit denen, welche entstehen, wenn Salpetersäure auf Carmin einwirkt, und von welchen Pelletier und Caventou, in ihrer Untersuchung über diesen Farbstoff, behaupten, sie seyen keine Oxalsäure. Die Krystalle, die ich erhielt, waren dagegen Oxalsäure; ihre Auflösung in Wasser gab mit Kalkwasser einen reichlichen Niederschlag, der von Essigsäure nicht aufgelöst wurde, und beim Erhitzen entwickelten sich die zum Husten reizenden Dämpfe, welche ein charakteristisches Kennzeichen der Oxalsäure sind.

Es ist aus Pelletier's und Caventou's Untersuchung bekannt, daſs der wässrige Cocchenilleaufguſs eine thierische Materie enthält, die von salpetersaurem Silber niedergeschlagen wird. Nachdem ich dieses Reinigungsmittel angewandt und den Niederschlag abgeschieden hatte, schlug ich den Farbstoff mit essigsaurem Blei nieder und behandelte den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die rothe Flüssigkeit wurde aber stark sauer, wie man es schon in dem Lehrbuche von Berzelius angegeben

Digitized by Google

findet, und die Säure rührte von dem Bleisalze nicht her. Zur Trockne eingedampft hatte die dunkelrothe Masse den Geruch von gebranntem Zucker.

Um das Verhalten des reinen Bleioxydhydrats zur Carminlösung zu ermitteln, schlug ich mit Kali das Blei aus dem essigsauren Bleioxyd nieder, und digerirte die Masse in mäfsiger Wärme. Der Niederschlag wurde wohl ausgewaschen und zeigte nach dem Trocknen keine Spur von Essigsäure. Dieses Hydrat verhält sich auf eine ganz eigenthümliche Weise zu dem Farbstoff der Cocchenille. In der Kälte vermag es den Farbstoff nicht auszufällen, beim Kochen aber schlägt es ihn vollständig mit blauer Farbe nieder. Wird dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so ist die Flüssigkeit nur schwach gefärbt, indem aller Farbstoff auf dem Schwefelblei sich niedergeschlagen hat. In dieser Verbindung sitzt er so hartnäckig, dafs er nicht mit Wasser, Alkohol, Ammoniak oder Kali davon zu trennen ist; nur Schwefelwasserstoffammoniak und die Säuren zeigen seine Gegenwart an. Dampft man die Auflösung des Farbstoffs in Schwefelwasserstoffammoniak ab, so kommt die blaue Reaction des Ammoniaks allmälig zum Vorschein, von einer gleichzeitigen Bildung von Schwefelsäure begleitet.

In der Absicht, die Säure, welche dem Carmin anhängt, an eine Basis zu binden, versetzte ich eine sehr concentrirte, mit Silbersalz gereinigte Cocchenilleauflösung mit Ammoniak und digerirte diese Lösung mit Bleioxydhydrat. Die von dem Niederschlag abgeschiedene, farblose, ammoniakalische Flüssigkeit wurde auch wirklich beim Abdampfen stark sauer; aber beim Behandeln des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff reagirte die schwach gefärbte Flüssigkeit ebenfalls sauer, und der Farbstoff schlug sich mit dem Schwefelblei nieder.

Pelletier und **Caventou** geben an, dafs sie den Farbstoff der Cocchenille durch Aether und Alkohol rein dargestellt

Digitized by Google

hätten; aus ihrer ganzen Untersuchung lassen sich aber sehr wichtige Zweifel gegen die Zuverlässigkeit einer solchen Angabe erheben. Man kann daher mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dafs das Coccusroth in seinem reinen Zustande noch unbekannt ist.

Ueber die Constitution des Bebeerins;

von *Douglas Maclagan* und *Thomas Tilley.*

Der Name *Bebeerin* wurde von Dr. Rodie zu Demarara einer organischen Basis gegeben, deren Existenz er in der Rinde eines in dem brittischen Guiana heimischen Baumes, unter dem Namen Bebeeru bekannt, nachwies. Die Pflanze wurde seit dieser Zeit vom Chevalier Schomburg untersucht und von ihm für eine Species von Nectandra erklärt; er nannte sie aus Achtung für Dr. Rodie *N. Rodici.*

Die Eigenschaften des Alkaloids und die Methode zur Bereitung seines schwefelsauren Salzes sind vollständig in diesen Annalen *) beschrieben. Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung des Alkaloïds war die Entfernung des Gerbstoffs, was bei der bisher befolgten Methode beträchtlichen Verlust verursachte. Diefs wurde in der Folge vermieden; folgendes Verfahren mag auch bei Reinigung anderer Substanzen in ähnlichen Fällen anwendbar seyn. Das für den Arzneigebrauch bereitete schwefelsaure Salz, welches mehr oder weniger unrein ist, wird durch Ammoniak niedergeschlagen, die niedergefallene organische Base gewaschen und noch feucht mit etwa einem gleichen Gewicht frisch bereitetem Bleioxydhydrat gemischt, das so gebil-

---

*) Bd. XLVIII. S. 109.

tete Magma im Wasserbade getrocknet, und das Bebeerin mit absolutem Weingeist davon getrennt. Nach dem Abdestilliren des Weingeists bleibt die Base in Gestalt einer halbdurchsichtigen, orangegelben, harzartigen Masse zurück, wie es in der eben erwähnten Abhandlung beschrieben ist. Es ist alsdann noch nicht ganz rein, sondern mit einer in derselben Abhandlung *Sipeerin* genannten Substanz vermischt. Es wird gepulvert und mehrmals mit reinem Aether behandelt; was gelöst wird ist reines Bebeerin. Wenn der Aether verdampft wird, bleibt es in Gestalt einer durchsichtigen, amorphen, aber homogen aussehenden Substanz von blafsgelber Farbe zurück, und besitzt alle die schon beschriebenen Eigenschaften einer organischen Base. Das so erhaltene Bebeerin krystallisirt nicht; es ist leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether und gar nicht in Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es, bei verstärkter Hitze schwillt es auf, indem es Dämpfe von eigenthümlichem starkem Geruch entwickelt, und die Kohle, welche es zurückläfst, verbrennt langsam ohne Rückstand. Durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich ein schwarzes, mit Salpetersäure ein gelbes Harz. Mit Aetzkali destillirt giebt es kein Chinolin. Es bildet mit Säuren lauter unkrystallisirbare Salze. Mit Gold-, Quecksilber-, Kupfer-, Eisen- und Platinchlorid bildet sein salzsaures Salz Verbindungen, die bis zu einem gewissen Grade in heifsem Alkohol und heifsem Wasser löslich sind, die sich aber beim Erkalten der Lösung nicht in Form von Krystallen absetzen.

Um die Zusammensetzung der Basis zu ermitteln, wurden zwei durch verschiedene Operationen gewonnene Portionen der Verbrennung unterworfen.

Erste Portion.

I. 0,3000 bei 100° C. getrocknet gaben 0,1790 Wasser und 0,788 Kohlensäure.

Digitized by Google

II. 0,3505 bei 100° C. getrocknet gaben 0,1965 Wasser und 0,914 Kohlensäure.

Zweite Portion.

III. 0,350 bei 100° C. getrocknet gaben 0,2095 Wasser und 0,9140 Kohlensäure.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde das Bebeerin mit Natronkalk geglüht : 0,4030 gaben 0,3490 Platinsalmiak.

Diese Zahlen führen zu der folgenden procentischen Zusammensetzung (C = 75,85) :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	72,22	71,75	71,80
Wasserstoff	6,62	6,22	6,64
Stickstoff	5,49	—	—
Sauerstoff	16,54	—	—

Die Verbindung des salzsauren Bebeerins mit Platinchlorid wurde benutzt, um das Atomgewicht der Basis zu bestimmen.

1. 0,6380 Salz gaben 0,1215 Platin = 19,04 pC.
2. 0,6250 » » 0,1200 » = 19,28 pC.
3. (2te Portion) 0,5335 Salz gaben 0,1080 Platin = 20,24 pC.

Das Platinsalz wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt : 0,4005 Salz gaben 0,1520 Wasser und 0,6232 Kohlensäure.

Mit Natronkalk : 0,4300 gaben 0,177 Platinsalmiak.

Zur Bestimmung des Chlors wurde es mit Aetzkalk geglüht, in Salpetersäure gelost und mit Silber gefällt : 0,4200 gaben 0,3730 Chlorsilber.

Diese Zahlen in Procente verwandelt, gaben :

	I.	II.	III.	Aeq.	berechnet	
Kohlenstoff	42,69	—	—	35	2654,76	42,43
Wasserstoff	4,21	—	—	21	262,07	4,18
Stickstoff	2,61	—	—	1	177,04	2,83
Sauerstoff	10,36	—	—	6	600,00	9,59
Platin	19,04	19,24	20,24	1	1233,30	19,72
Chlor	21,09	—	—	3	1320,00	21,33
	100,00				6255,17	99,99.

Das Atomgewicht des Platinsalzes aus der gefundenen Menge von Platin berechnet, ist im Mittel

I.	6476,0
II.	6123,4
III.	6092,2

$$\frac{18991,6}{3} = 6330,2.$$

Hieraus berechnet sich nachstehende Formel :

					in 100 Theilen.
35	Aeq.	Kohlenstoff	2654,75	—	72,11
20	»	Wasserstoff	249,59	—	6,77
1	»	Stickstoff	177,04	—	4,82
6	»	Sauerstoff	600,00	—	16,30
1	»	Bebeerin	3681,38	—	100,00

Nach Abzug von 1 Aeq. Platinchlorid und 1 Aeq. Salzsäure von dem oben gefundenen Atomgewicht der Platinverbindung erhält man die Zahl 3756,71 als das Atomgewicht des Bebeerins, welches nahe mit dem, durch die Formel erhaltenen übereinstimmt.

Durch praktische ärztliche Erfahrung scheint es hinreichend festgestellt zu seyn, dafs das Bebeerin bestimmte Eigenschaften eines Mittels gegen antiperiodische Uebel (antiperiodic diseases) besitzt (Edinb. Med. and Surg. Journ. April 1845). Bei Vergleichung seiner Zusammensetzung mit der anderer Pflanzenstoffe, die ähnliche Eigenschaften besitzen, findet man, dafs es gänzlich von diesen abweicht; es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Morphin, welches eine rein narkotische Wirkung äufsert. Die atomistische Zusammensetzung des Morphins stimmt vollkommen mit unseren Zahlen für Bebeerin.

Ein sehr interessanter Schlufs hinsichtlich der medicinischen Wirkung kann von diesem Umstand abgeleitet werden : dafs nämlich die ähnlichen physiologischen Eigenschaften nicht gerade

Digitized by Google

von der Natur und der Anzahl der elementaren Bestandtheile abhängen, sondern von der Art, in welcher sie gruppirt sind. Wir haben hier ein Beispiel von zwei Körpern, welche ähnlich in der Zusammensetzung und gänzlich verschieden in ihrer Wirkung auf das thierische Leben sind.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der basisch-phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, und die durch dieses Salz vermittelten Methoden, Magnesia und Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen, nebst einer Bemerkung über die Zusammensetzung des krystallisirten phosphorsauren Natrons;

von Dr. *R. Fresenius.*

Die unrichtigen Ansichten über die Löslichkeitsverhältnisse der basischphosphorsauren Ammoniak-Magnesia, welche in den meisten chemischen Hand- und Lehrbüchern niedergelegt sind, haben veranlafst, dafs man die durch dieses Salz vermittelten Bestimmungen der Magnesia für ungenau hielt, sie haben Viele von den Versuchen abgehalten, die Phosphorsäure mittelst desselben zu bestimmen.

Indem man nämlich annahm, die fragliche Doppelverbindung, welche in Wasser nicht ganz unlöslich ist, werde nur dann von demselben nicht aufgenommen, wenn es phosphorsaure Salze enthalte, getraute man sich nicht, bei Magnesiabestimmungen den Niederschlag vollständig auszuwaschen, — man schenkte der von Otto (Sprengel's Bodenkunde 2te Aufl. pag. 463) bereits

vorgeschlagenen Methode der Phosphorsäurebestimmung hinsichtlich ihrer Genauigkeit kein rechtes Vertrauen.

Ich werde im Folgenden zeigen, dafs Gegenwart von phosphorsauren Salzen auf die Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammoniak-Magnesia keinen Einflufs ausübt, und dafs es nur das freie Ammoniak ist, welchem das Doppelsalz seine Unlöslichkeit in den Flüssigkeiten verdankt, die man bei der Fällung einer Magnesialösung mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak erhält. Sobald dieses aber festgestellt ist, ergiebt sich von selbst, dafs nunmehr die Bestimmung der Magnesia, wie die der Phosphorsäure, richtig ausgeführt, völlig befriedigende Resultate liefern müssen. Ich werde diese a priori gemachten Schlüsse durch die Resultate directer Versuche bestätigen.

1. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in reinem Wasser.

a. Frisch gefälltes Doppelsalz wurde, nachdem es mit Wasser vollkommen ausgewaschen worden war, mit Wasser von etwa 15° C. unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang digerirt. 84,42 Grm. der abfiltrirten Lösung hinterliefsen 0,0047 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

b. Derselbe Niederschlag wurde auf gleiche Weise 3 mal 24 Stunden digerirt. — 84,42 Grm. Filtrat hinterliefsen . . . . 0,0043 „

Mittel 0,0045 „

entsprechend 0,00552 wasserfreiem Doppelsalz. Also löst sich 1 Theil desselben in 15293 reinem Wasser bei mittlerer Temperatur. Das Abdampfen geschah hier, wie auch bei den folgenden Versuchen, in einer bis auf 0,0001 Grm. genau gewogenen Platinschale.

Digitized by Google

Die kalt gesättigte Lösung gab, mit Ammoniak versetzt, nach kurzer Zeit einen deutlich krystallinischen Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron blieb sie völlig klar, auch nach 2 Tagen zeigte sich kein Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak entstand aber ein eben so starker Niederschlag, als durch Ammoniak allein.

2. Löslichkeit desselben Salzes in ammoniakhaltigem Wasser.

a. Reine basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wurde in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, viel Wasser zugesetzt und sodann Ammoniak im Ueberschufs. Nach 24 Stunden filtrirte ich die Lösung ab, ihre Temperatur war 14° C. — 84,42 Grm. hinterliefsen 0,0015 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00184 wasserfreiem Doppelsalz. 1 Theil des letzteren erfordert demnach 45880 Theile ammoniakhaltiges Wasser.

b. Rein ausgewaschenes Doppelsalz wurde mit ammoniakhaltigem Wasser 4 Wochen lang unter häufigem Umschütteln digerirt, dann die Flüssigkeit (Temp. 14°) abfiltrirt. 126,63 Grm. hinterliefsen 0,0024 PO_5, 2 MgO, entsprechend 0,00296 Doppelsalz. Also löst sich 1 Theil des letzteren in 42780 Theilen ammoniakhaltigem Wasser. — Nach a und b im Mittel in 44330. Somit löst sich 1 Theil Magnesia in der Form von dem fraglichen Doppelsalz in 120760 Theilen und 1 Theil Phosphorsäure in 70000 Theilen. Man sieht daraus, dafs man das Doppelsalz lange mit ammoniakhaltigem Wasser auswaschen kann, bis man 1 Milligramm Magnesia oder Phosphorsäure wegwascht.

3. Löslichkeit desselben Salzes in Salmiak enthaltendem Wasser.

Frisch gefälltes Salz wurde mit einer, 1 Salmiak auf 5 Wasser enthaltenden Lösung kalt digerirt. — 18,4945 Grm. des Filtrats hinterliefsen 0,0020 Grm. PO_5, 2 MgO, entsprechend

Digitized by Google

0,00245 Doppelsalz. Also löst sich 1 Theil desselben in 7548 Theilen.

4. *Löslichkeit desselben Salzes in Salmiak und Ammoniak enthaltendem Wasser.*

Frisch gefälltes Salz wurde mit einer 1 Salmiak auf 7 ammoniakhaltiges Wasser bestehenden Lösung bei mittlerer Temperatur digerirt. 23,1283 Grm. Lösung hinterliefsen 0,0012 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00148 Doppelsalz. 1 Theil des letzteren bedarf also 15627 Theile von einem mit Salmiak fast gesättigtem ammoniakhaltigem Wasser, und somit (im Doppelsalz) 1 Theil Magnesia 42600 Theile und 1 Theil Phosphorsäure 24700 Theile.

Aus 3 und 4 ergiebt sich, dafs die Gegenwart von Salmiak die Auflöslichkeit des Doppelsalzes in reinem wie ammoniakhaltigem Wasser merklich steigert; man sieht aber auch, dafs trotzdem der Niederschlag selbst in einer fast gesättigten Salmiaklösung bei Gegenwart von Ammoniak noch unlöslich genug ist, um darauf genaue Bestimmungsmethoden gründen zu können.

5. *Bestimmung der Magnesia.*

Um nunmehr bei der Bestimmung der Magnesia die möglichste Genauigkeit zu erreichen, hat man nur darauf zu sehen, dafs man zu der Flüssigkeit keine zu grofse Menge von Ammoniaksalzen setzt, und dafs man den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser auswascht. Man setze das Auswaschen fort, bis ein Tropfen des ablaufenden Waschwassers auf Platinblech nicht den geringsten Rückstand läfst.

Zwei mit Beachtung dieser Umstände ausgeführte Analysen gaben folgende Resultate:

a. 1,0587 Grm. reine wasserfreie schwefelsaure Magnesia gaben 0,9834 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

Digitized by Google

b. 0,9672 schwefelsaure Magnesia gaben 0,8974 pyrophosphorsaure Magnesia.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich der Gehalt der Magnesia im Bittersalz in Procenten :

		gefunden	
berechnet		a.	b.
34,01	—	34,06	34,02.

6. *Bestimmung der Phosphorsäure.*

Als Ausgangspunkt zu den folgenden Versuchen wurde ein völlig reines, ganz lufttrockenes, krystallisirtes phosphorsaures Natron angewendet. — Der Sicherheit wegen bestimmte ich durch Glühen den Wassergehalt mit gröfster Sorgfalt.

1,3123 Substanz hinterliefsen 0,4899 Grm. pyrophosphorsaures Natron. — Hieraus ergiebt sich in Procenten 62,67. Die Formel 2 NaO, HO, PO_5 + 24 aq. erfordert 62,71 pC.

a. 1,9847 Grm. des lufttrocknen, krystallisirten phosphorsauren Natrons wurde in Wasser gelöst und mit schwefelsaurer Magnesia unter Zusatz von der nöthigen Menge Salmiak und überschüssigem Ammoniak gefällt. Der mit ammoniakhaltigem Wasser vollständig ausgewaschene Niederschlag wog, geglüht, nach Abzug der Filterasche 0,6336 Grm., entsprechend 0,3945328 Phosphorsäure. Hieraus ergiebt sich der Gehalt an Phosphorsäure im krystallisirten phosphorsauren Natron in Procenten :

berechnet		gefunden
19,90	—	19,87.

Corrigirt man die berechnete Zahl nach dem Resultate der Wasserbestimmung, so erhält man 19,91.

Man sieht aus dieser, wie aus der in 5 gegebenen Zusammenstellung, dafs bei den genannten Bestimmungen eine Genauigkeit zu erreichen ist, wie man sie nur immer wünschen kann. — Dafs die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten keine zufällige ist, kann ich verbürgen, sie

Digitized by Google

ist die unmittelbare Folge der Methoden, welche von Fehlerquellen so gut wie völlig frei sind.

Um mich zu überzeugen, dafs die fragliche Bestimmungsweise der Phosphorsäure sich mit gleich günstigem Resultat zur Analyse des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde anwenden lasse, löste ich 3,0676 Grm. desselben krystallisirten phosphorsauren Natrons in Wasser, fügte Salzsäure, dann Eisenchlorid und Alaunlösung zu, und stellte somit eine Flüssigkeit dar, welche der gleich war, die ich durch Auflösen von phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde in Salzsäure erhalten haben würde. Ich fügte nunmehr Weinsäure zu und endlich Ammoniak, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder völlig gelöst war. Nunmehr fällte ich mit schwefelsaurer Magnesia. Der nach 12 Stunden abfiltrirte Niederschlag wurde mit ammoniakhaltigem Wasser so vollständig ausgewaschen, dafs ein Tropfen des zuletzt ablaufenden auf Platinblech nicht den mindesten Rückstand mehr liefs. — Ich führe diefs absichtlich an, weil es mir trotzdem nicht gelang, den Niederschlag so weifs zu erhalten, als er eigentlich hätte seyn müssen. Auch zuletzt zeigte er noch einen schwachen Stich in's Gelbe. Beim Glühen wurde er in der ganzen Masse ein wenig schwärzlich. Er wog nach Abzug von 0,0026 Grm. Filterasche 0,9786 Grm., entsprechend 0,6181 Phosphorsäure = 20,14 pC., berechnet 19,91. — Die 0,23 pC., welche ich zuviel erhielt, verdankten ihren Ursprung einer Spur Kohle, sowie einer kleinen Menge Eisenoxyd; erstere schied sich beim Auflösen des Rückstandes in Salzsäure ab, letzteres gab sich in der Lösung durch Schwefelcyankalium deutlich zu erkennen. —

Aus dem, was ich oben hinsichtlich des Auswaschens erwähnt habe, leuchtet es ein, dafs der Fehler nicht in der Ausführung lag; es ist vielmehr anzunehmen, dafs die basisch-phosphorsaure Ammoniakmagnesia von dem weinsauren Eisen-

Digitized by Google

oxyddoppelsalz eine Spur fest zurückhalte, und von demselben durch Auswaschen nicht absolut befreit werden könne.

Wenngleich nun aus diesem Umstande folgt, dafs die Phosphorsäure bei Gegenwart von Eisen durch Magnesia nicht ganz mit derselben Genauigkeit bestimmt werden könne, mit welcher es bei dessen Abwesenheit möglich ist, so liefert die obige Analyse immerhin noch den Beweis, dafs die auf die angeführte Art zu erlangenden Resultate noch weit genauer sind, als sie nach anderen Methoden erhalten werden, so dafs man bei Aschen- und Boden-Analysen (bei denen man stets mit phosphorsaurem Eisenoxyd zu thun hat) dem hier beschriebenen Verfahren jedenfalls den Vorzug geben mufs, zumal es sich auch durch gröfsere Einfachheit empfiehlt.

7. *Zusammensetzung des gewöhnlichen krystallisirten phosphorsauren Natrons.*

Ueber den Wassergehalt des genannten Salzes herrschen bekanntlich abweichende Ansichten. Während sich nämlich aus den von Graham, von Clark und von Berzelius gefundenen Zahlen mit Sicherheit die Formel 2 NaO, PO_5 + 25 aq. = (2 NaO, HO, PO_5 + 24 aq.) ergiebt, stellt Malaguti*) aus seinen Resultaten die Formel 2 NaO, PO_5 + 27 aq. = (2 NaO, HO, PO_5 + 26 aeq.) auf.

Aus meinen oben angeführten Zahlen ergiebt sich mit absoluter Gewifsheit, dafs die erstere Formel die richtige ist. Ich stelle im Folgenden die Zahlen zusammen, welche von den verschiedenen Chemikern erhalten worden sind**):

	berechnet		R. F.		Berzelius	Graham.
2 NaO	17,39	—	—	—	17,67	37,1
PO_5	19,90	—	19,87	—	20,33	
25 aq.	62,71	—	62,67	—	62,00	62,9.

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXVII. S. 51. — Vgl. auch Berzelius Jahresbericht Bd. XXIII. S. 180.

**) Gmelin, Handb. der Chem. Bd. II. S. 91.

Digitized by Google

	Clark	Malaguti
2 NaO	37,48	16,71
PO_5		18,80
25 aq.	62,52	64,25.

Das von mir angewendete phosphorsaure Natron war durch Umrühren während des Krystallisirens in Form eines Krystallmehls erhalten worden. Nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Wasser wurde es bis zur vollkommenen Trockne zwischen Fliefspapier geprefst, dann blieb es auf solchem eine halbe Stunde an der Luft liegen. Es war nicht im mindesten verwittert.

Ueber das Vorkommen von Phosphorit in Estremadura;

von Dr. *Charles Daübeny* und Capit. *Widdrington.*

(Gelesen vor der Geological Society den 17. Febr. 1844.)

Dem übereinstimmenden Zeugnisse angesehener mineralogischer Schriftsteller zufolge glaubte man an das Vorkommen einer ausgedehnten Formation phosphorsauren Kalkes an einigen Stellen der spanischen Provinz Estremadura. Eine solche Vermuthung mufste nicht allein dem Gelehrten, sondern auch dem praktischem Landwirthe von lebhaftem Interesse seyn, dem Ersten der Ursachen wegen, welche eine so mächtige Ablagerung einer Materie herbeigeführt haben möchten, die, ausgenommen im thierischen Körper, sonst nur in kleinen Krystallen gefunden wurde, und besonders, da sich die Frage stellte, ob sich Reste organischen Lebens auffinden liefsen, die Rechenschaft über diese Ablagerung geben könnten, und der Letztere mufste be-

Digitized by Google

gierig seyn, zu wissen, ob eine solche Substanz tauglich zur Anwendung beim Ackerbau wäre, als ein Ersatzmittel für die, im Augenblick in so grofser Ausdehnung als Dünger gebrauchte Knochenerde, und ob in diesem Falle es leicht sey, sie sich zu verschaffen, besonders hinsichtlich ihrer Fortschaffung an die Küste.

Indem wir die Quellen suchten, aus welchen die fraglichen Schriftsteller ihre Kunde, in Hinsicht auf die Existenz von Phosphorit in Spanien geschöpft haben, kamen wir bald dahin, dafs die hauptsächlichsten Kenntnisse über diesen Gegenstand gänzlich von einigen Mittheilungen herrührten, welche sich auf das bezogen, was in einer spanischen Zeitschrift erschienen war: »Anales de Historia natural,« die zu Anfang dieses Jahrhunderts in Madrid herausgegeben wurde. Das erste und wichtigste davon rührt von dem berühmten Chemiker Proust her, dessen Name in der wissenschaftlichen Welt als Garantie für jeden Bericht gilt, den er unter seiner eigenen Autorität herausgegeben haben mag. Seine Denkschrift indefs ist wenig mehr als ein Auszug aus einer, nun schwer zu erhaltenden Zeitschrift, betitelt »Anales del real Laboratorio de Quimica de Segovia,« welche während des Jahres 1788 herausgegeben wurde, und aus welcher das obige in das »Journal de Physique« desselben Jahres übersetzt wurde. Die Wiedereinrückung des Artikels in ein Journal des Jahres 1800 durch denselben Chemiker, kann nur als Beleg betrachtet werden, dafs der Autor noch von der Richtigkeit seines früheren Berichts überzeugt war.

Proust beginnt mit der Bemerkung, dafs das Vorkommen von phosphorsaurem Kalk in *ganzen Bergen* in Spanien den Beweis lieferte, dafs die Phosphorsäure nicht blofs auf das Vorkommen im Thierreiche beschränkt ist. Er spielt alsdann auf eine Notiz an, in Bezug auf dieselbe Felsart, welche in dem Werk betitelt »Historia Natural de Espana by Bowles« enthalten ist, und die wir in folgenden Zeilen finden:

»Von da gelangten wir nach Logrosan, einem Flecken an dem Fuſs einer Reihe von Hügeln gelegen, die von Osten nach Westen ziehen, und unter dem Namen der Berge von Quadalupe bekannt sind. Indem wir den genannten Ort verlieſsen, trafen wir auf eine Ader Phosphor-Gesteins (Phosphoric stone), welche die königliche Landstraſse von Norden nach Süden kreuzte. Dieser Stein ist von einer blassen Farbe, ohne Geschmack und auf glühende Kohlen gestreut sendet er plötzlich eine blaue Flamme nebst einigem Geruch aus — (p. 60.)«

Es ist zu bemerken, daſs seine Eigenschaft, beim Erhitzen zu phosphoresciren, welche zuerst die Aufmerksamkeit darauf lenkte und verursachte, daſs er gewöhnlich in der Nachbarschaft zur Vergnügung für Kinder gebraucht wurde, an sich selbst keine Probe auf Gegenwart von Phosphor ist, indem Fluſsspath und manche kohlensaure Kalke, gänzlich ohne alle Einmischung von Phosphorsäure, dieselbe Eigenschaft besitzen, sie in dem vorliegendem Falle uns doch auf die Vermuthung seiner wahren Zusammensetzung leitete, da Bowles, obschon er von dem Mineral als phosphorischem Steine spricht, diesen Namen lediglich von der Beobachtung jener einen Eigenschaft, und nicht von einer weiteren Prüfung auf seine Zusammensetzung herleitet. So mangelhaft jedoch der durch Bowles gegebene Bericht in dieser Hinsicht ist, um so getreuer behandelt er die geologischen Verhältnisse, getreuer als die Berichte, welche in der Folge erschienen, und hätte man es für wahr angenommen, so würde ein groſser Theil des Miſsverständnisses weggefallen seyn, welches in Betreff der Menge und der physikalischen Stellung dieses Minerals herrschte. Es kann in der That bezweifelt werden, daſs irgend einer der Männer, welche über diese Felsart später als Bowles geschrieben haben, überhaupt nur in Logrosan war; ihre Abhandlungen bestehen im Allgemeinen mehr aus Umschreibungen und enthalten Speculationen, wozu

Digitized by Google

ihnen der Stoff in der kurzen Beschreibung, welche wir oben übersetzt haben, gegeben wurde.

Proust, nachdem ihm der Bericht über das Mineral durch Bowles geliefert worden, beschreibt erstens seine physikalischen Eigenschaften, alsdann die direkte Gewinnung von Phosphor daraus durch Glühen mit Kohle. Auch ist das Ergebnifs einer Analyse von Pelletier und Donadei mitgetheilt. Alsdann führt Proust eine Stelle an, welche wahrscheinlich die einzige Ursache zu allen den übertriebenen Berichten hinsichtlich dieses Minerals ist, welche von einem Schriftsteller in den andern übergingen.

»Der Stein,« sagt er, »kommt nicht in Adern, sondern in ganzen Hügeln (collados enteros) in der Nachbarschaft Logrosans vor, eines Dorfes unter der Gerichtsbarkeit von Truxillo in der Provinz Estremadura. Die Häuser und Mauern, welche die Felder umgeben, sind davon gebaut.«

»Aber,« bemerkt er, »eine wirkliche Besichtigung der Lage dieser Berge, ihrer Erhebung, Form, ihres Fufses und des Verhältnisses zu den umgebenden würde zweckmäfsiger seyn, als noch so viele Conjecturen, welche über diesen Gegenstand gewagt werden möchten. Ob ich gleich nicht weifs, wann ich Gelegenheit oder Zeit habe, dieses zu thun, so kann ich doch im Augenblick nicht unterlassen, einen ausführlichen Bericht über ihre Ausdehnung zu geben.« Er schliefst alsdann mit einigen Betrachtungen über den Ursprung der in diesem Mineral enthaltenen Phosphorsäure, welche hier zu wiederholen nicht nöthig scheint.

Die zweite Abhandlung über diesen Stein ist von einem Don Christiano Heergen; sie beschränkt sich auf die äufseren Eigenschaften dieses Minerals, und widerlegt weder, noch bekräftigt sie die Angaben über seine geologischen Verhältnisse.

Alles das, was wir hinsichtlich dieser fraglichen Felsart erfahren konnten, war nur dazu gemacht, der grofsen Unbe-

Digitized by Google

sämmtheit wegen, unsere Neugier zu reizen, unser Bild über ihre wahre Natur zu verwirren und in uns beiden den Wunsch rege zu machen, in Person einen Ort zu besuchen, welcher, einer so seltenen Substanz wegen, merkwürdig ist. Da es uns überdiefs bekannt war, dafs einige Mitglieder der königl. englischen Ackerbaugesellschaft zu wissen wünschten, ob die Lage des fraglichen Minerals darauf berechnet sey, unsere Felder mit phosphorsaurem Kalk zu versorgen, wenn andere Bezugsquellen ausbleiben sollten, so schmeichelten wir uns, dafs unsere Untersuchungen von praktischem Werth gefunden werden möchten, eben weil sie die Frage erörtern sollten, welche die Aufmerksamkeit aller sich für Agrikultur Interessirenden auf sich gezogen hatte.

Hr. Pusey, der frühere thätige Präsident dieser Gesellschaft, ging mit Wärme auf unsere Absichten ein und durch seine gütige Vermittelung erhielten wir von Sr. Exellenz, dem Grafen von Aberdeen, Briefe, die uns die nöthigen Mittel eröffneten, um diese abgelegene und wenig besuchte Provinz mit Bequemlichkeit und Sicherheit zu durchforschen.

Der Phosphoritfels ist von Bowles genau bezeichnet, seiner Lage nach in einer kurzen Entfernung von Logrosan, eines beträchtlichen Dorfes sieben spanische Meilen südwestlich von Truxillo, einer Stadt in Estremadura, gelegen. Er liegt in der ausgedehnten Thonschieferformation, welche mit zuweilen vorkommenden Massen von Quarz, die hauptsächlichste Gebirgsart eines grofsen Theils des Landes ausmacht, von da an, wo wir das flache Land tertiären Ursprungs verliefsen, das den gröfsten Theil der beiden Castilien einnimmt, bis wo wir an der Südwestseite der Sierra Morena herabstiegen, und in die Ebene von Andalusien eintraten. Wir trafen zuerst Felsen, welche vielleicht zu dieser Formation gehören mögen, nahe bei dem Dorfe Calzada de Oropesa, südlich von Talavera de la Regna, und wurden zu der Folgerung geführt, dafs ein Wechsel in dem

Digitized by Google

Charakter dieses Substrats eingetreten seyn müsse, und zwar durch das Aussehen des Landes selbst, welches felsiger und mehr verändert aussah, und zugleich mit mehr Wald*) bedeckt war, als vorher. In der steilen Schlucht, durch welche der Tagus fliefst, nahe bei der gebrochenen Brücke von Almaraz, bestehen die Felsen aus einem dunkelblauen Schiefer, und bilden fast senkrecht stehende Schichten.

Steigt man von hier zu der Puerta de Miravete aufwärts, dem Culminationspunkt dieser Formation, so erhält man eine solche Vogelperspective auf das untenliegende Land nach Süden zu, dafs, da die kleineren Unebenheiten der Oberfläche durch die Entfernung verschwinden, diese am geeignetsten ist, sich einen allgemeinen Begriff von der äufseren Gestalt der Formation zu verschaffen.

Wir sahen vor uns, so weit das Auge reichen konnte, ein weites flaches, vergleichungsweise eben zu nennendes Land sich ausdehnen, einerseits von Zeit zu Zeit von ganz isolirten und im Allgemeinen kegelförmigen Hügeln, andrerseits von niedrigen abgeplatteten Erhöhungen unterbrochen, welche etwa 300 oder 400 Fufs über die Oberfläche der Ebene ansliegen. Die ersteren, die wenigen, welche wir besuchten sowohl, als auch von denen wir Nachricht erhalten konnten, schienen aus Granit zu bestehen, der, wie es schien, seinen Weg mitten durch den Schiefer genommen hat, und nicht, wie es auf der Zeichnung des französischen Geologen Le Play**) dargestellt ist, eine ununterbrochene Schichte über das Land bildet, auf welchem er nur in Zwischenräumen hervorgeschoben gesehen wird. Dieser Granit bildet die Hügel, auf welchen die alte Stadt Truxillo ge-

*) Hauptsächlich jedoch mit Attichbüschen bedeckt, unter denen Cistus ladaniferus vorherrschte.

**) Annales des Mines 1836.

Digitized by Google

baut ist, und dehnt sich etwa eine Meile in die Ebene auf der Strafse nach Logrosan zu aus, wo er unter Schiefern verschwindet. Der letztere erstreckt sich bis nahe an ein etwa drei Meilen von Truxillo erbautes Dorf, welches auf Granit gebaut ist. Wir befanden uns wieder fast eine Meile auf dieser Felsart, wo sie dem Schiefer den Platz räumte. der ihn behauptete, bis wir Logrosan erreichten. Im Süden dieses Dorfes erscheint der Granit zum Drittenmale in einem Hügel, der zu der Höhe von 400 bis 500 Fufs ansteigt; aber mit dieser einen Ausnahme besteht die ganze wellenförmige Oberfläche des Landes, welches die Stadt umgiebt und von da bis zu dem Kloster von Quadalupe wieder aus Thonschiefer oder Quarz. Der Granit ist oft so stark von dem Wetter zerstört, dafs er in einzelne übereinandergeschobene Blöcke getrennt ist, ähnlich den Steinen cyklopischer Bauten und in einer solchen Ausdehnung hat diese Zerstörung um sich gegriffen, dafs wir versucht waren zu glauben, sie müfsten hierher transportirt worden seyn, bis wir uns an ihr örtliches Vorkommen erinnerten, und daran, dafs ihre Aufeinanderhäufung zu förmlichen Hügeln von ihrer ursprünglichen Lage herrührte. Der Gegenwart der vorhin angeführten Quarzlager mag vielleicht jener eigenthümliche Zug in der Physiognomie dieses Landes zugeschrieben werden, auf den wir vorhin schon angespielt haben, und welcher auch wirklich der Aufmerksamkeit unserer Geologen nicht entgangen ist. Wir meinen jene niedrigen Hügelspitzen mit flachem Gipfel, welche hie und da die vergleichungsweise ebene Oberfläche der Thonschieferformation unterbrechen. In Hinsicht dieser Gipfel, von denen Le Play erzählt, dafs sie gewöhnlich aus Quarz bestünden — und wir sind geneigt diese Angaben in Hinsicht dessen zu bestätigen was wir von dem Charakter jener oberhalb von Almaden gelegenen bemerkten — scheint es nicht unwahrscheinlich, dafs die ausdauernde Natur dieser Felsen sie fähig machte, der Einwirkung

Digitized by Google

aller jener Zerstörungen zu widerstehen, die die Oberfläche des anstofsenden Schiefergebirgs allmählig geebnet haben, so zwar, dafs dieses letztere seine ursprüngliche Höhe beibehielt, gerade so wie in Tyrol jene unzusammenhängenden Massen, welche aus der Zerstörung älteren Gebirges hervorgingen, dennoch ihre ursprüngliche hohe Lage beibehalten, sobald über ihnen nur eine Steinmasse liegt, die breit genug ist, um das darunter Liegende vor der Einwirkung des Regens zu schützen.

Die Quarzmassen, welche den Schiefer unter- oder zwischenlagern, zeigen manche Verschiedenheiten in der Structur indem sie bald feste, bald körnige, manchmal breccienartige Massen bilden, und an anderen Orten schwer von einem feinkörnigen Sandsteine zu unterscheiden sind. Der Thonschiefer selbst, welcher das vorherrschende Gebirg um Logrosan ist, ist bald dunkelblau, gleichartig spaltbar, bald weich und talkartig, bald enthält er zerstreute Rinden von Asbest, und an anderen Orten besteht er aus abwechselnden Lagen von compactem Feldspath und von Talk. Ebenso kommen breccienartige Varietäten vor, die wir wegen ihrer Spaltbarkeit von dem Quarz ableiten möchten, aber es ist wirklich keine bestimmte Unterscheidungslinie zwischen beiden zu ziehen. Die wichtigste Frage in Bezug auf diese und die sie begleitenden Gebirgsarten ist die wegen ihres Alters, und hierbei ist eine Entscheidung besonders schwierig. Auf unseren Ausflügen von Logrosan aus in die Gebirge von Quadalupe und anderswo, trafen wir keine Spur von Muscheln oder andere Arten organischer Reste, noch konnten wir erfahren, dafs irgend etwas davon hier schon gefunden worden wäre. Le Play indessen berichtet, dafs in der Nachbarschaft von Almaden Schieferfelsen vorkämen, welche reichlich Muscheln enthielten. Er führt unter anderen Sowerby's Spirifer attenuatus und eine Terebratula mit schmalen Seiten und grofsen Windungen an, welche er daselbst angetroffen. Uns wurde ebenfalls während unseres Aufenthaltes in Almaden von den

gebildetsten Bergleuten zur Bestätigung erzählt, dafs Trilobiten in der Nachbarschaft gefunden worden seyen, so dafs es keinem Zweifel unterliegt, dafs die erwähnten Felsen in dieser Gegend aus der silurischen Epoche stammen, was auch die spanischen Autoritäten in Madrid annehmen. Ob jedoch das Logrosan umgebende Gebirg genau von demselben Alter wie dasjenige von Almaden ist, oder ob, wie Le Play es darstellt, dieses letztere aus einer neuere Fossilien führenden Formation besteht, die das ältere, in dem noch keine Fossilien entdeckt werden konnten, überlagert, mufs unentschieden bleiben, bis eine hinreichend ausgedehnte und genaue Besichtigung der ganzen Provinz unternommen worden ist, die entweder Gegenwart von Petrefacten nachweist, oder uns ihre Abwesenheit genügend darthut.

In manchen Fällen kommt zwischen dem Granit und dem Thonschiefer eine Formation von mehr krystallinischem Charakter vor, welche wir zwischen Almaden und Cordova, nahe bei ihrem Zusammentreffen mit dem Granit von Viso, das Aussehen des Asbestschiefers annehmen sahen, und welche, wie Le Play berichtet, in anderen Fällen durch das Vorkommen von Chiastolitkrystallen kenntlich ist. In dieser Thonschieferformation nun, welche rund um Logrosan merkwürdig compakt ist, kommt jene Ablagerung von Phosphorit vor. Er kann hier verfolgt werden ebensowohl längs der Oberfläche, als auch unmittelbar unter dem Boden auf eine Entfernung von fast zwei Meilen (englisch) und in der Richtung von N. N. O. nach S. S. W., so dafs, wenn wir unserer eigenen Beobachtung über diesen Punkt folgen, er, wie es scheint, in der Richtung des Gebirgs von Logrosan aus gleichförmig fortläuft.

Angenommen, dafs dieses der Fall sey, führt uns seine Lage (position *) dazu, ihn als zwischen den Thonschiefer ge-

*) Wir sagen seine Lage (position), während seine Structur und sein An-

Digitized by Google

lagert anzunehmen; wir werden ihn in dem folgenden Theile dieser Schrift so zu betrachten wagen, obschon Le Play von ihm, als die Formation durchschneidend, spricht, und die allgemeine Richtung des Gebirges dieses Landes, von welcher dieser Geologe spricht, nicht mit dem übereinstimmt, was wir in der unmittelbaren Umgebung von Logrosan wahrnahmen.

Am Südwestende scheint er nicht gerade am Fufse des vorhin erwähnten Granithügels aufzuhören, sondern ein wenig östlich davon. Dieser Hügel besteht an der Seite nahe bei dem Phosphorit aus Thonschiefer anscheinend vom Granit emporgehoben, welcher letzterer die Spitze und ebenso den nordöstlichen Abhang bildet; aber die fragliche Ablagerung steht in keiner Berührung damit, wie es uns zu Madrid berichtet wurde.

Hier an der Südwestgränze dieses Lagers ist seine Breite etwa 16 Fufs. Ueber seine Mächtigkeit in die Tiefe wissen wir nichts Bestimmtes, man kann aber daraus, dafs seine Oberfläche nahe bei zwei Meilen (englisch) in die Länge beträgt, schliefsen, dafs, obgleich das Land, welches es durchschneidet, eine wellenförmige Oberfläche mit abwechselnden Erhöhungen und Vertiefungen von wenigstens 50 Fufs besitzt, es doch zu einer beträchtlichen Tiefe in die Gebirgsmasse eindringt. Wir verfolgten den Lauf desselben von diesem Punkte aus eine viertel Meile lang über ein gepflügtes Feld, geführt durch Massen des Minerals, welche durch die Ackererde hervorragten oder durch Bruchstücke, welche der Pflug hervorgeworfen hatte. So folgten wir ihm bis zu einer sanften Anhöhe und dann einen entsprechenden Abhang hinab, bis wir die Strafse erreichten, die von Logrosan nach Quadalupe führt, wo es zuerst von Bowles bemerkt worden war.

---

sehen überhaupt ihm weit eher den Charakter einer Ader giebt, als es in der weiter unten gegebenen Beschreibung erscheint.

Digitized by Google

An diesem Punkt durchschneidet es die Strafse quer von N. N. O. nach S. S. W. mit einer Felsart wechsellagernd, die aus einem festen Thonschiefer besteht, dessen Schieferspaltung jedoch unbestimmt ist, und in fast senkrechter Schichtung erscheint, dem Granit des angrenzenden Hügels ähnlich, von dem bereits die Rede war.

Die Breite des Phosphoritlagers an dieser Stelle ist nicht gröfser als 7 Fufs; und von dieser Masse bestehen etwa nur die mittleren 3 Fufs aus fast reinem phosphorsaurem Kalk. Das Uebrige bildet abwechselnde Lagen von Hornstein und Phosphorit, agatartig krystallinische Kerne umgebend.

Der Phosphorit wechselt in der Zusammensetzung an verschiedenen Theilen des Lagers, aber kein Stück, welches geprüft wurde, schien ganz frei von fremder Materie, es waren bald Spuren von Eisen als Oxyd, zugleich mit einem oder zwei pC. Kieselerde und einer beträchtlichen Menge Fluorcalciums.

Folgendes sind die Resultate der Analyse eines Stücks von der reinsten Sorte, die man aussuchen konnte, oder vielmehr das Mittel zweier Analysen, zu denen gleiche Quantitäten einer und derselben Sorte genommen waren, und deren Resultate nahe übereinstimmten:

Kieselerde . . .	1,70
Eisenoxyd . . .	3,15
Fluorcalcium . . .	14,00
PhosphorsaurerKalk	81,15
	100,00.

Auch 0,2 pC. Chlor mit Calcium verbunden war in dem Mineral vorhanden. Die Kieselerde und das Eisen sind wahrscheinlich zufällige Bestandtheile; aber das Fluorcalcium ist so häufig mit phosphorsaurem Kalk verbunden, dafs es als wesentlicher Bestandtheil des fraglichen Minerals betrachtet werden kann. Es ist bekannt, dafs es nicht nur in dem Apatit, sondern auch in einer verschiedenen, wenn gleich geringen Menge in den Knochen und im Schmelz der Zähne, sowohl in den fossilen, als frischen, vorkommt; *) es scheint eine bis jetzt noch nicht gekannte Function in dem thierischen Haushalt zu verrichten, und es zeigt sich die wundervolle Vorsorge der Natur, wenn wir beobachten, dafs in den ältesten Felsen ein Schatz niedergelegt ist, welcher dem Bedürfnifs künftiger Geschlechter zuvorkommt, indem er ihnen nicht blos einen Bestandtheil wie phos-

---

*) S. d. Abhandlung über das Vorkommen von Fluor in frischen, sowohl als fossilen Knochen, von Charles Daubeny, M. Dr. etc. in den »Memoirs of the Chemical Society Part. 9.«

phorsauren Kalk, der nothwendig ist, um alle festen Theile des Thieres zu bilden, liefert, sondern auch constant mit ihm eine gewisse Portion Fluorcalcium, welche in ähnlicher Art in die Zusammensetzung desselben Gebäudes einzugehen scheint.

Es mufs bemerkt werden, dafs der Procentgehalt an Fluorcalcium, welchen wir in dem Mineral existirend angegeben haben, weit gröfser ist als der, welcher in früher analysirten anderen Arten vorhanden ist. So giebt Gustav Rose die Analysen von 7 Varietäten Apatit's, von verschiedenen Orten hergenommen, an, in welchen das gröfste Verhältnifs von Fluorcalcium 7,69 pC., das geringste nur 4,59 pC. ist. Wir würden defshalb zurückhaltender gewesen seyn in der Bekanntmachung eines Resultats, das so wenig mit dem dieses angesehenen Chemikers übereinstimmt, hätten wir nicht bei zwei Sorten, welche geprüft wurden, so nahe übereinstimmende Resultate erhalten, und dann, wenn wir nicht gedacht hätten, dafs die von Rose analysirten Varietäten wahrscheinlich krystallisirt waren, während der, der Analyse unterworfene, spanische Phosphorit eine derbe oder amorphe Structur besafs. Das bisherige bezieht sich nur auf die farblose oder reinere Varietät des spanischen Phosphorits, durch welchen Striche oder dünne Ringe einer dunkelbrauneren Art vertheilt sind. Die letztere verdankt ihre Farbe dem Eisenoxyd, welches in wechselndem Verhältnifs zu 15—20 pC. darin vorkommt. Die Quarzadern, welche mit dem Phosphorit abwechseln, sollte man denken, bestünden nur aus Kieselerde, nichtsdestoweniger enthalten sie Eisen und eine Spur von phosphorsaurem Kalk, besonders an den Rändern der Ablagerung. Andere geringe Adern von Phosphorit gehen von dem Hauptlager in schiefer Richtung auf einige Entfernung in den Thonschiefer fort, aber von einem Lager dieses Minerals, welches mit dem schon abgehandelten nicht verbunden wäre, konnten wir sowohl in der Nachbarschaft von Logrosan, als andern Orten nichts hören. Von der Stelle aus, welche die Strafse kreuzt, verfolgten wir die Ablagerung nach S. S. W. quer durch eine Olivenpflanzung einen sanften Abhang hinunter, bis wir sie endlich in der Niederung jenseits aus dem Gesicht verloren, etwa eine Meile (engl.) von der Strafse. Natürlicher Weise war der Phosphorit nur in Zwischenräumen durch die Bodendecke sichtbar, aber das stellenweise Vorkommen von Blöcken oder Bruchstücken des Minerals und die Uebereinstimmung zwischen der ganzen Richtung und den oben bemerkten Bruchstücken giebt uns keinem Zweifel in Hinsicht dieses Punktes hin. Der Phosphorit ist aufserordentlich schwer verwitterbar, er widersteht dem Einflufs der Atmosphäre und allen Zerstörungswerkzeugen, denen seine Bruchstücke ausgesetzt waren. An keinem, den wir sahen, sowohl den an den Mauern, als den halb unter der Erde vergrabenen, wie

Digitized by Google

lange er auch dem Wetter ausgesetzt gewesen seyn mag, konnten wir die geringste Veränderung wahrnehmen. Wir waren defswegen darauf bedacht zu bestimmen, welchen Einflufs die Gegenwart dieses Minerals in dem Erdboden auf die Tauglichkeit desselben zum Zweck des Ackerbaues ausübe. Der Boden selbst trägt zufolge der Definition, welche in der von einem der Herausgeber dieser Schrift veröffentlichten Tabelle (Vol. 3. Part 1. of the Journal of the Royal english agriculture society) enthalten ist, den Charakter eines Lehmbodens (the character of a loam).

1000 Grm. wurden nach der Methode des Hrn. Rham durch eine mechanische Analyse getrennt in

1.	Grobe Steine	375	Grains.
2.	Kleine Steine	88	„
3.	Grobes Pulver	388	„
4.	Das zarteste Pulver, welches durch das feinste Sieb ging	140	„
	Verlust	9	„
		1000	„

Von dem letzteren wurden 100 Grains geprüft and gefunden als bestehend nahezu aus:

Wasser	5,0
Vegetabilische Materie	4,5
Sand	50,0
Mit Eisenoxyd stark gefärbter Thon	40,0.

Von kohlensaurem Kalk schien nur eine Spur da zu seyn.

Eine Portion dieses Bodens, von dem Theil genommen, welcher durch das feinste Sieb ging, wurde sorgfältig geprüft auf die Gegenwart von phosphorsaurem Kalk, aber nur eine Spur davon konnte entdeckt werden, in der That weniger als 1 Grain in 2 Pfunden des Bodens.

Der Boden, welchen wir prüften, war von verschiedenen Theilen eines Kornfeldes genommen, unmittelbar der Länge der Ablagerung folgend, welches, wie uns erzählt wurde, auf keinerlei Weise produktiv war, sondern gelegentliche Zuführung von Stalldünger nöthig hatte.

Ausgegeben den 16. August 1845.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LV. Bandes zweites Heft.

Ueber die Bezoarsäure;

von *F. Merklein* und *F. Wöhler*.

Die thierischen Concretionen, die unter dem Namen Bezoare bekannt sind, und in früherer Zeit als Medicamente in Ansehen standen, können hinsichtlich ihrer chemischen Natur im Allgemeinen in dreierlei Arten eingetheilt werden: 1) in Bezoare aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, 2) in Bezoare aus Lithofellinsäure, und 3) in Bezoare aus einer andern eigenthümlichen Substanz, der Bezoarsäure.

Diese letztere Substanz haben wir zum Gegenstande einer näheren Untersuchung gemacht, da sie uns, wie alle ähnlichen Materien, die sich als abnorme oder krankhafte Producte im lebenden Thierkörper bilden oder absetzen, schon in physiologischer Beziehung Aufmerksamkeit zu verdienen schien. Schon seit längerer Zeit damit beschäftigt, war es uns bereits gelungen, sie in reiner, krystallinischer Form darzustellen und ihre Eigenschaften als Säure zu erkennen, als Hr. Lipowitz einige Versuche darüber publicirte *), die ihn zu demselben Resultate geführt hatten, die uns indessen um so weniger von einer weiteren, ausführlicheren Untersuchung abhielten, als Hr. Lipo-

*) Simon's Beiträge zu physiol. und pathol. Chemie. Bd. I. p. 464.

Digitized

witz, aus Mangel an Material, keinen Aufschlufs über die Zusammensetzung dieser Substanz geben konnte.

Die Bezoare, die daraus bestehen und die die eigentlichen orientalischen Bezoare ausmachen, haben eine dunkel olivengrüne, zuweilen auch bräunliche oder etwas marmorirte Farbe, und meist eine ei- oder nierenförmige Gestalt, ihre Oberfläche ist meist glatt, wie polirt, sie sind spröde und zeigen im Innern eine geschichtete, concentrisch-schalige Structur, mehrentheils mit etwas ungleich gefärbten, matten Ablösungsflächen. Auf dem Querbruch zeigen die Stücke ein undeutlich krystallinisches, mehr splittriges Gefüge. Im Innern enthielten alle von uns untersuchten Bezoare eine fremde Substanz, die häufig lose darin lag und offenbar als Ansatzkern gedient hatte. In einigen Fällen war sie offenbar zerkaute Baumrinde, in einem war sie eine Frucht, die nach der Bestimmung von Prof. Grisebach die Frucht von einer Leguminose zu seyn schien. Diese Bezoare haben einen schwachen, angenehmen, ambra- oder moschusähnlichen Geruch, der sich besonders beim Zerschlagen und bei der Auflösung in Kali zeigt. Ihre Gröfse variirt zwischen der einer Bohne und der eines kleinen Hühnereies.

Sie haben einige Aehnlichkeit mit den Bezoaren aus Lithofellinsäure. Beide Arten unterscheiden sich aber leicht dadurch von einander, dafs ein Stückchen Lithofellinsäure-Concretion beim Erhitzen leicht schmilzt, Bezoarsäure aber nicht schmelzbar ist, sondern sich verkohlt und dabei mit glänzenden gelben Krystallen belegt.

Unter den verschiedenen Methoden, die wir zur Darstellung der reinen Bezoarsäure versuchten, halten wir die folgende für die zweckmäfsigste: die Bezoare, befreit von der Kernmasse, werden sehr fein zerrieben, das Pulver in einem luftdicht schliefsenden und ganz anzufüllenden Gefäfs mit einer mäfsig starken Lösung von Kalihydrat übergossen und damit bis zur

Auflösung bewegt.*) Die Kalimenge mufs man so zu treffen suchen, dafs weder bezoarsaures Kali unaufgelöst sich absetzt, noch ein zu grofser Kaliüberschufs bleibt. Auch darf man weder Wärme anwenden, noch die Lösung zu lange stehen lassen, weil in beiden Fällen die Bezoarsäure durch das überschüssige Alkali, unabhängig von der Luft, eine Veränderung zu erleiden scheint und die Ausbeute nachher viel geringer ausfällt. Besonders aber mufs man dafür sorgen, dafs in dem Gefäfs möglichst wenig Luft bleibe, weil diese Lösung, so rasch wie eine Indigküpe, Sauerstoff aus der Luft absorbirt. Sie hat eine tief safrangelbe Farbe. Nachdem sie sich geklärt hat, läfst man sie vermittelst eines mit Wasser angefüllten Hebers von dem, gewöhnlich nur geringen, aus fremden Materien bestehenden Bodensatz ohne Sprudeln ruhig abfliefsen und leitet nun unmittelbar einen starken Strom von gewaschenem Kohlensäuregas hinein. Hierdurch wird die meiste Bezoarsäure in Form von neutralem Kalisalz gefällt. Dieses Kalisalz bildet einen dicken, anfangs fast weifsen, nachher blafs grünlichgrau werdenden Niederschlag, den man abfiltrirt, ohne ihn umzurühren einige Mal mit kaltem Wasser auswäscht und zwischen Löschpapier ausprefst. Die ablaufende Flüssigkeit hat eine gelb- oder grünlichbraune Farbe, sie enthält noch etwas Bezoarsäure, die man sogleich, ehe sie durch die Luft zerstört wird, mit Salzsäure ausfällt; sie ist braun, kann aber durch Wiederholung des obigen Verfahrens gereinigt werden.

Das gefällte Kalisalz wird durch Umkrystallisation gereinigt. Man löst es zu diesem Endzweck in ausgekochtem, fast siedendheifsem Wasser auf und filtrirt die Lösung, die eine Gallenfarbe hat, von einem schweren, blafsgrünen, zuweilen rein gelben

*) Aus den weiter unten anzugebenden Eigenschaften des Natronsalzes zu schliefsen, ist es vielleicht zweckmäfsiger, Natronhydrat anzuwenden.

Digitized by Google

Pulver, welches wasserfreies Salz ist und in um so gröfserer Menge zurückbleibt, je stärker und länger man bei dieser Auflösung die Flüssigkeit mit dem noch ungelösten Kalisalz erhitzt hat. Giefst man nachher reines warmes Wasser darauf, so löst es sich ebenfalls allmälig aber vollständig auf. Beim Erkalten, wiewohl nur sehr langsam, vollständig erst nach Tagen, setzt sich das Kalisalz in voluminösen, fein krystallinischen Massen ab, die man abfiltrirt, mit kaltem Wasser abwäscht, prefst und trocknet. Zur Darstellung der Säure löst man es wieder in heifsem Wasser auf und giefst diese Lösung, unter starkem Umrühren, in verdünnte Salzsäure, so dafs von dieser ein schwacher Ueberschufs bleibt. Die gefällte Bezoarsäure wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

Die reine Bezoarsäure ist ein blafsgelbes, leichtes Pulver. Bei starker Vergröfserung erkennt man, dafs sie aus glänzenden, durchsichtigen Prismen besteht. In nicht ganz reinem Zustande ist sie mehr oder weniger grünlichbraun gefärbt. So erhält man sie z. B., wenn man sie durch Auflösung von gepulvertem Bezoar in siedendem Alkohol darzustellen versucht, oder wenn man die Auflösung von Bezoaren in Kali unmittelbar durch Salzsäure fällt. Bei + 18° C. ist ihr spec. Gewicht = 1,667. Sie ist geschmacklos, wiewohl sie in Wasser nicht ganz unlöslich ist. In höherer Temperatur zersetzt sie sich ohne zu schmelzen; ein Theil aber verflüchtigt sich, und setzt sich ähnlich wie beim Indigo, in Gestalt feiner, schwefelgelber Krystallnadeln auf die verkohlte Masse ab. In einem Strom von trocknem Kohlensäuregas kann man von dieser sublimirten Säure mehr erhalten, aber auch hierbei wird stets ein grofser Theil zersetzt. In Aether ist sie unlöslich. Alkohol löst sie mit blafsgelber Farbe auf, jedoch nur in kleiner Menge; die Lösung reagirt schwach sauer. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird die Bezoarsäure citrongelb und löst sich beim gelinden Erwärmen vollständig und mit gelber Farbe auf. Durch Wasser wird sie

Digitized by Google

daraus wieder unverändert gefällt. Läfst man diese Lösung an der Luft stehen und Wasser anziehen, so scheidet sich die Bezoarsäure allmälig in langen, feinen, fast farblosen Prismen unverändert wieder ab. Von kaustischem Kali wird sie sogleich mit intensiver safrangelber Farbe aufgelöst. Auf die merkwürdige Metamorphose, die sie in dieser Auflösung an der Luft erleidet, kommen wir nachher wieder zurück.

Die krystallinische Bezoarsäure enthält eine gewisse Menge in der Wärme abscheidbares Wasser. Als Mittel von 12 nahe übereinstimmenden Versuchen fanden wir diesen Wassergehalt = 10,88 pC. Wie aus der weiter unten folgenden Zusammensetzung der Säure hervorgeht, macht dieser Wassergehalt 2 Atome aus, und hiernach berechnet = 10,64 pC. Er fängt schon bei 100° an zu entweichen. Hat man die Säure zur Austreibung des Wassers nur bis zu 120° erhitzt, so nimmt sie dieses Wasser aus der Luft allmälig wieder auf. War sie aber bis zu 200° und darüber erhitzt, so bleibt sie nachher an der Luft wasserfrei. Auch die aus Schwefelsäure durch Wasseranziehung abgesetzte Säure enthält dieses Wasser; ihre gelbe Färbung beim Aufgiefsen der concentrirten Säure beruht jedoch ohne Zweifel auf der Entziehung dieses Wassers.

Die Analysen der bei 200° getrockneten Bezoarsäure geschahen mit Hülfe von Sauerstoffgas.

I. 0,456 Säure gaben 0,930 $\ddot{C}$ und 0,089 $\dot{H}$.
II. 0,3305 „ „ 0,670 $\ddot{C}$ und 0,063 $\dot{H}$.
III. 0,389 „ „ 0,795 $\ddot{C}$ und 0,075 $\dot{H}$.

Hiernach enthalten 100 Theile bei 200° getrockneter Bezoarsäure:

	I.		II.		III.		Berechnet nach $C^{14} H^{6} O^{8}$.
Kohlenstoff	55,67	—	55,34	—	55,65	—	55,67
Wasserstoff	2,16	—	2,11	—	2,13	—	1,98
Sauerstoff	42,17	—	42,55	—	42,22	—	42,35.

Zur Bestimmung ihres Aequivalentgewichts wählten wir das durch Kohlensäure gefällte Kalisalz, da sich ein Silbersalz nicht darstellen liefs und das Bleisalz nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten war.

I. 0,4935 Kalisalz, bei 150° getrocknet, mit Sauerstoffgas in einem Platinschiff verbrannt, so dafs dieses nach der Operation durch Absprengung des Verbrennungsrohres mit dem zurückgebliebenen kohlensauren Kali herausgenommen und wieder gewogen werden konnte, gaben 0,739 $\ddot{C}$, 0,062 $\dot{H}$ und 0,176 kohlensaures Kali.

II. 0,4765 Kalisalz gaben 0,723 $\ddot{C}$, 0,0545 $\dot{H}$ und kohlensaures Kali, woraus 0,607 Kaliumplatinchlorid erhalten wurden.

Diese Data geben für 100 Theile :

	I.		II.		berechnet nach $\dot{K} + C^{14} H^{2} O^{7}$
Kali	24,32	—	24,63	—	24,93
Kohlenstoff	43,99	—	44,56	—	44,44
Wasserstoff	1,39	—	1,27	—	1,05
Sauerstoff	30,30	—	29,54	—	29,58.

Hieraus geht hervor, dafs die bei 200° getrocknete Bezoarsäure 1 Atom basisches Wasser enthält, welches im Kalisalz durch 1 Atom Kali vertreten wird. Das Aequivalent der wasserfreien Säure ist also $C^{14} H^{2} O^{7}$, oder 1776,64, und die krystallisirte Säure $= (\dot{H} + C^{14} H^{2} O^{7}) + 2\dot{H}$.

Aus dieser Zusammensetzung und den oben angegebenen Eigenschaften der Bezoarsäure folgt ferner der merkwürdige Umstand, dafs diese Substanz, wie bereits von Th. Taylor *) vermuthet wurde, in der That nichts Anderes ist als *Ellagsäure* oder die Säure, die zuerst von Chevreul aus den Galläpfeln dargestellt und von Braconnot näher untersucht worden ist.

---

*) Lond. Edinb. and Dublin phil. Mag. 1844. Mai p. 354.

Digitized by Google

Um nicht den geringsten Zweifel hierüber zu lassen, haben wir selbst Ellagsäure aus Galläpfeln dargestellt und ihre Eigenschaften mit denen der Bezoarsäure verglichen; sie zeigten sich vollkommen identisch. Die Ellagsäure ist bekanntlich schon von Pelouze analysirt worden; er fand in der getrockneten Säure C = 55,31 und H = 2,66 *), und giebt für ihre Zusammensetzung die Formel $C^7 H^2 O^4$, die sich um ein ½ Aeq. Wasserstoff mehr von der unsrigen unterscheidet. Da wir bei unseren Analysen stets mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als Pelouze bekamen, so halten wir die von uns gegebene Formel für den richtigeren Ausdruck der Zusammensetzung.

Uebrigens sind wir der Ansicht, dafs es am natürlichsten und angemessensten sey, für diese Substanz den Namen Bezoarsäure beizubehalten, um so mehr, als das Wort Ellagsäure durch Umkehrung des französischen und nicht des deutschen Namens für Galläpfel gebildet und im Deutschen nicht wohllautend ist.

Da die Salze der Bezoarsäure noch wenig bekannt sind, so wollen wir einige Beobachtungen, die wir darüber gemacht haben, hier mittheilen.

Kalisalz. Die Bezoarsäure löst sich mit einer sehr intensiven gelben Farbe in kaustischem Kali auf. Durch Sättigung dieser Auflösung mit Kohlensäuregas erhält man, wie bereits oben erwähnt wurde, dasjenige Kalisalz, worin wir 1 Atom Kali mit 1 Atom Bezoarsäure verbunden annehmen. Nach dem Trocknen bildet es eine sehr lockere und leichte, gleichsam papierartige Masse, die unter dem Mikroscop als eine Verwebung von langen, durchsichtigen, oft fächerförmig vereinigten Prismen erscheint. Wir erhielten es meist von einer blafs grünlichgrauen oder grünlichgelben Farbe, nur schwierig war es ganz unver-

---

*) Umgerechnet nach C = 75,12.

Digitized by Google

ändert und von blafsgelber Farbe zu erhalten. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, bedeutend mehr und mit grünlicher Farbe in heifsem, woraus es sich erst lange nach dem Erkalten in mikroscopisch feinen, zu Flocken vereinigten Prismen absetzt. Sein Wassergehalt wurde nicht bestimmt; es verliert ihn so leicht, dafs es schon beim Kochen mit seiner gesättigten Lösung wasserfrei und dabei gelb wird. Beim Glühen zersetzt es sich und verglimmt, ohne riechende Producte zu liefern, und hinterläfst ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle.

Ein zweites, in Wasser sehr leicht lösliches, aber sehr rasch sich veränderndes Kalisalz entsteht, wenn man Bezoarsäure oder das neutrale mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol übergiefst und digerirt. Es wird dadurch sogleich in ein tief citrongelbes Pulver verwandelt, welches aus mikroscopischen, gelben, durchsichtigen Prismen besteht. In Alkohol ist es unlöslich. Es wird, vor dem Luftzutritt möglichst geschützt, abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, geprefst und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. An der Luft wird es sogleich schwarzgrün und nach einiger Zeit findet man es im Wesentlichen in neutrales Salz und kohlensaures Kali verwandelt. In Wasser ist es mit tiefgelber Farbe leicht löslich und erleidet dann rasch an der Luft die weiter unten anzugebende Veränderung. Bei der Analyse gab es 34,0 pC. Kali. Hiernach scheint es $3\,\dot{K} + 2\,C^{14}\,H^{3}\,O^{7}$ zu seyn, welches 33,2 Kali voraussetzt. Enthielte es 2 Atom Kali auf 1 Atom Säure, so müfste es fast 40 pC. Kali enthaltehen

Natronsalz. Leitet man in eine Auflösung von Bezoarsäure in kaustischem Natron Kohlensäuregas, so wird das neutrale Natronsalz als ein hochgelbes krystallinisches Pulver gefällt, welches noch schwerer löslich zu seyn scheint, als das Kalisalz. Bei der Analyse gab es 17,3 pC. Natron. Nach der Formel $\dot{Na} + C^{14}\,H^{3}\,O^{7}$ mufs es 17,99 enthalten.

Digitized by Google

Löst man Bezoarsäure in einer siedenden Natronlauge auf, und läfst die tiefgelbe Lösung, luftdicht verschlossen, erkalten, so setzt sie eine voluminöse, schön citrongelbe Masse von concentrisch-feinstrahligen Warzen ab. Dieses Salz ist in reinem Wasser leicht löslich und läfst sich aus siedendem umkrystallisiren, wiewohl ein grofser Theil dabei durch den Einflufs der Luft zerstört wird. Auch in fester Form wird es an der Luft sogleich schwarzgrün. Wahrscheinlich entspricht es dem basischen Kalisalze und enthält auf 3 Atome Natron 2 Atom Säure.

Ammoniaksalz. Von kaustischem Ammoniak wird die Bezoarsäure nur unbedeutend aufgelöst, aber sie nimmt daraus Ammoniak auf. Vermischt man eine Lösung von neutralem bezoarsaurem Kali mit einer Salmiaklösung, so wird das bezoarsaure Ammoniak in Gestalt eines hell olivengrünen Niederschlags gefällt, und zwar ohne dafs Ammoniak frei wird. Setzt man entwässerte Bezoarsäure einem Strom von trockenem Ammoniakgas aus, so absorbirt sie dasselbe unter starker Wärmeentwickelung und wird lebhaft grünlichgelb. Bei einem Versuche wurden von 0,449 Grm. Säure 0,508 Ammoniaksalz erhalten, welches demnach $2\,NH^4 + 3\,C^{14}\,H^8\,O^7$ zu seyn scheint. Behandelt man dagegen die leicht entwässerte Säure mit Ammoniakgas, so ändert sich ihr Gewicht nur wenig, obgleich sehr viel Wasser entweicht. Von 0,6195 Säure wurden 0,6170 Ammoniaksalz erhalten. Diefs scheint demnach das neutrale bezoarsäure Ammoniumoxyd zu seyn $= \dot{N}H^4 + C^{14}\,H^2\,O^7$.

Barytsalz. Wird Bezoarsäure mit Barytwasser übergossen, so färbt sie sich sogleich tief citrongelb, ohne sich aufzulösen. Das so gebildete Salz ist selbst in heifsem Wasser unlöslich. An der Luft wird es dunkel pistaziengrün, indem es zugleich Kohlensäure anzieht. 2,01 bei 140° getrocknetes Salz gaben 1,389 schwefelsauren Baryt = 45,35 pC. Baryterde. Hiernach ist das so dargestellte Salz $= 3\,\dot{B}a + 2\,C^{14}\,H^2\,O^7$, welches

Digitized by Google

nach der Rechnung 44,6 pC. Baryterde enthalten mufs. Das neutrale Salz müfste 85 pC., und das zweifach-saure 51 pC. Baryterde enthalten.

Kalksalz, auf dieselbe Art wie das Barytsalz gebildet, verhält sich diesem ganz ähnlich.

Bleisalz. Wird eine Lösung von Bezoarsäure in Alkohol mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol vermischt, so entsteht ein gelber amorpher Niederschlag, der beim Trocknen dunkel olivengrün wird. Dieses Salz scheint im Wesentlichen $\dot{P}b^2 + C^{14} H^2 O^7$ zu seyn. Es gab 63 pC. Bleioxyd. Nach der Formel müfste es 61 pC. enthalten.

Glaukomelansäure.

Wir wollen mit diesem Namen, in Bezug auf die blauschwarze Farbe ihres Kalisalzes, eine Säure bezeichnen, die durch Einwirkung der Luft auf die basischen bezoarsauren Alkalien entsteht. Wir müssen es bedauern, nur sehr unvollständige Angaben über die Entstehungsweise und Zusammensetzung dieses ganz merkwürdigen Products mittheilen zu können; die Seltenheit des Materials setzte der weiteren Untersuchung eine Grenze.

Löst man Bezoarsäure in einer mäfsig starken Kalilauge auf und bringt die tiefgelbe Lösung mit der Luft in Berührung, so nimmt sie sogleich eine tief rothgelbe, oft fast blutrothe Farbe an, die aber nach kurzer Zeit wieder heller wird, während man auf der Oberfläche der Flüssigkeit die Bildung feiner, schwarzer Krystalle bemerkt, die sich allmälig vermehren, vergröfsern und zu Boden sinken, deren Menge aber stets nur sehr klein bleibt. Diese Substanz ist das glaukomelansaure Kali. Bleibt die Lösung zu lange mit der Luft in Berührung, so scheidet sich zugleich, durch die Einwirkung der Kohlensäure, festes bezoarsaures Kali ab. Man decanthirt die Lauge, bringt das schwarze Krystallpulver auf ein Filtrum und wäscht es

Digitized by Google

zuerst, zur Entfernung des bezoarsauren Salzes, mit einer schwachen Kalilauge und darauf einige Mal mit kaltem Wasser ab.

Das glaukomelansaure Kali bildet ein schwarzes, glänzendes Krystallpulver mit einem Stich in's Blaue. Bei 200facher Vergröfserung sieht man, dafs es aus dünnen, breiten Prismen besteht, und dafs diese mit einer schwärzlich blauen Farbe durchsichtig sind. In kaltem Wasser ist es wenig löslich mit einer schwärzlichen Purpurfarbe. In heifsem Wasser ist es in Menge löslich, aber unter gänzlicher Zersetzung, so dafs die Lösung beim Erkalten nicht wieder schwarzes Salz, sondern bezoarsaures Kali als graulich-grünliches, krystallinisches Pulver absetzt. Bei Luftzutritt wird die Lösung dabei sogleich grün und dann tief gelb. Von heifser concentrirter Kalilauge wird das schwarze Salz mit tief smaragdgrüner Farbe aufgelöst, die aber an der Luft rasch in eine tiefgelbe übergeht. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen in einem Rohr giebt das schwarze Salz Wasser und verkohlt dann, ohne im Mindesten empyreumatische Producte zu geben. Es hinterläfst ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali. Wird das schwarze Salz mit Salzsäure erwärmt, so scheidet sich reine, blafsgelbe Bezoarsäure ab, in ihrer Zusammensetzung identisch mit der gewöhnlichen. Durch den Dampf von salpetriger Säure wird das schwarze Salz schön purpurroth, eine Reaction, welche auch die Bezoarsäure zeigt.

Das glaukomelansaure Kali enthält Krystallwasser, von dem ³/₄ schon im Vacuum weggehen. Bei 100° entweicht es vollständig, ohne dafs das Salz im Mindesten sein Ansehen ändert. Nach einem Versuch betrug dieser Wassergehalt 16,96, nach einem anderen 16,72 pC.

I. 0,2415 Grm. Kalisalz, bei 120° getrocknet, gaben, auf die beim bezoarsauren Kali angegebene Art verbrannt, so dafs

zugleich der Kaligehalt bestimmt werden konnte, 0,339 $\dot{C}$, 0,028 $\dot{H}$ und 0,095 kohlensaures Kali.

II. 0,465 Salz von anderer Bereitung gaben 0,628 $\ddot{C}$, 0,0415 $\dot{H}$ und eine Quantität kohlensaures Kali, woraus 0,690 Kaliumplatinchlorid erhalten wurden.

Bei beiden Analysen enthielt das kohlensaure Kali zwischen 1 und 2mm. unverbrannte Kohle, die in Rechnung gebracht wurde.

Diese Data geben für das schwarze Kalisalz folgende Zusammensetzung :

	I.		II.		Berechnet nach $\dot{K} + C^{12} H^{4} O^{6}$
Kali	26,63	—	28,68	—	27,88
Kohlenstoff	41,72	—	40,96	—	42,54
Wasserstoff	1,29	—	0,98	—	1,18
Sauerstoff	30,16	—	29,38	—	28,53.

Der Wassergehalt im Salze würde hiernach 4 Atome oder 17,53 pC. betragen. Die Abweichung von den gefundenen Zahlen wäre aus dem Umstand erklärbar, dafs das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zu verlieren anfängt.

Wir müssen es dahin gestellt seyn lassen, ob die Formel $\dot{K} + C^{12} H^{2} O^{6}$ wirklich der wahre Ausdruck der Zusammensetzung dieses Kalisalzes ist. Jedenfalls sieht man hieraus, dafs bei seiner Bildung aus der Bezoarsäure eine gewisse Menge Kohlenstoff durch den Einflufs von Sauerstoff der Luft weggenommen wird; aber in welcher Form, ob als Kohlensäure, als Oxalsäure oder in Form einer sich neu bildenden zweiten organischen Säure, war uns unmöglich auszumitteln. Eben so wenig Aufschlufs konnten wir über die Frage erlangen, auf welche Weise die Glaukomelansäure, wenn man ihr Kalisalz mit Wasser erhitzt oder durch Salzsäure zersetzt, wieder in Bezoarsäure verwandelt wird, wobei nothwendig noch ein anderes Product gebildet werden mufs, dessen Erkennung, bei den kleinen Mengen, die uns zu Gebote standen, nicht möglich war.

Digitized by Google

Wir können in dieser Hinsicht nur den sonderbaren Umstand anführen, dafs 0,211 Grm. wasserfreies schwarzes Kalisalz, durch Erhitzen mit Wasser zersetzt und eingetrocknet, eine schmutzig olivengrüne Masse gab, die genau wieder so viel wog, wie das schwarze Salz. Es wurden daraus 73 pC. vom Gewicht des letzteren einer bräunlichen Bezoarsäure, und eine Quantität etwas gefärbtes Chlorkalium erhalten, die 29 pC. Kali entsprachen, — Zahlen, die jedoch nur Approximationen seyn können.

Es gelingt nicht immer, dieses schwarze Salz hervorzubringen. Wir haben grofse Quantitäten von Bezoarsäure verloren bei den Versuchen, es in gröfserer Menge darzustellen. Für seine Bildung scheint es nothwendig zu seyn, dafs die Lösung der Bezoarsäure in Kali möglichst kalt geschehe, und dafs die Kalilauge weder zu verdünnt noch zu concentrirt sey. In beiden Fällen scheint das Salz sich zwar zu bilden, aber es bleibt aufgelöst und erleidet dann selbst sogleich eine weitere Veränderung, über deren Natur wir ebenfalls keinen Aufschlufs geben können. Wir wissen nur, dafs dabei die Bezoarsäure so vollständig verschwindet, dafs nachher weder durch Kohlensäure noch durch Salzsäure Bezoarsäure gefällt werden kann. Die alkalische Lösung hat dann eine braune Farbe angenommen, sie enthält kohlensaures und oxalsaures Kali und ein Kalisalz von einer löslichen Säure, die man, nach der Sättigung mit Essigsäure und Ausfällung der Oxalsäure durch ein Kalksalz, mit essigsaurem Bleioxyd als braunen Niederschlag ausfällen kann. Durch Schwefelwasserstoff bekamen wir daraus eine sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, die beim Verdunsten zu einer braunen, amorphen, an der Luft zerfliefslichen Masse eintrocknete.

Wir haben auch versucht, das schwarze Salz dadurch hervorzubringen, dafs wir reines Sauerstoffgas durch die Lösung der Bezoarsäure in Kali leiteten; allein seine Bildung schien auf diese Weise nicht besser zu gelingen, als durch blofsen Luft-

Digitized by Google

zutritt. Eben so unbefriedigend fielen die Versuche mit Chlor, Jod, Jodsäure, Stickoxydgas aus. Wird Bezoarsäure mit einer Lösung von Jodsäure erwärmt, so tritt eine lebhafte Kohlensäureentwickelung ein, es wird Jod in Menge frei und die Bezoarsäure verwandelt sich, wie es scheint, in dieselbe lösliche Säure, die durch die Einwirkung der Luft auf zu verdünnte oder zu concentrirte Lösungen von Bezoarsäure in Kali entsteht.

Dagegen bildet sich das schwarze Salz sogleich, wenn man bezoarsaures Kali mit unterchlorigsaurem Kali übergiefst, oder wenn man letzteres in die Auflösung des basischen bezoarsauren Kalis tropft. Allein es wird auf diese Weise nicht krystallinisch, und in diesem undichteren Zustande ist es so leicht veränderlich, dafs es uns nicht gelang, es auf diesem Wege rein und in gröfserer Menge zu erhalten.

Mit Natron kann ein analoges schwarzes Salz hervorgebracht werden, aber seine Darstellung schien mit noch gröfseren Schwierigkeiten verknüpft zu seyn, als die des Kalisalzes.

Eine nicht unwichtige Aufgabe bleibt es noch, näher den Zusammenhang zu erforschen, in dem offenbar die Bezoarsäure zur Gallussäure und folglich auch zur Gerbsäure steht. Diesen Zusammenhang kann man schon aus ihrem Vorkommen in den Galläpfeln oder aus ihrer Entstehung daraus vermuthen. Er ist aber besonders durch die Beziehung in der Zusammensetzung zwischen Gallussäure und Bezoarsäure und durch das ähnliche, noch näher zu ermittelnde Verhalten beider Säuren unter oxydirenden Einflüssen in die Augen fallend. 2 At. Gallussäure, bei 120° getrocknet, sind $= \dot{H}^4 + C^{14} H^2 O^6$, und 1 At. Bezoarsäure ist $= \dot{H} + C^{14} H^2 O^7$. Die Verwandlung der Gallussäure in Bezoarsäure wäre also leicht erklärbar. Vielleicht findet sie statt, wenn man eine Lösung von gallussaurem Alkali mit überschüssigem Alkali der Luft aussetzt, wobei die Gallussäure unter den bekannten Farbenerscheinungen so rasch zerstört wird. In einer gewissen Periode der Lufteinwirkung könnte diese Lö-

Digitized by Google

sung Bezoarsäure enthalten, deren Entstehung sich aber bis jetzt der Beobachtung entzogen haben könnte, weil sie, wie oben gezeigt wurde, ihrerseits wieder rasch eine Veränderung erleidet. Auf der andern Seite ist zu bemerken, dafs eine concentrirte Auflösung von Bezoarsäure in Kali, sobald sie von der Luft getroffen wird, denselben Farbenwechsel in Blutroth zeigt, wie die Lösung der Gallussäure in Kali.

Am meisten Aufmerksamkeit in dieser Hinsicht verdient das Verhalten der Bezoarsäure zu Eisenchlorid. Uebergiefst man reine Bezoarsäure mit einer Lösung von neutralem Eisenchlorid, so wird sie sogleich grünlich, dann tief graugrün und zuletzt, besonders beim Erhitzen, bildet sich eine undurchsichtige, schwarzblaue Flüssigkeit, wie Dinte, die nichts suspendirt zu enthalten scheint, wenigstens nichts abscheidet. Vermischt man sie mit schwefliger Säure, so gelatinirt sie nach kurzer Zeit, wird aber bald wieder flüssig und entfärbt sich, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung von gelblicher, sehr krystallinischer Bezoarsäure. Erwärmt man Bezoarsäure mit einer Lösung von Eisenchlorid in Alkohol, so verwandelt sie sich in eine sehr aufgequollene Masse fast von derselben schönen, tiefblauen Farbe wie Berlinerblau. Nach dem Trocknen ist sie schwarz, in Wasser unlöslich. Salzsäure scheidet Bezoarsäure daraus ab und nimmt Eisenchloridchlorür auf.

In Betracht dieser deutlichen Beziehungen zwischen Bezoarsäure und Gallussäure, ist es auch sehr wahrscheinlich, dafs die Thiere, bei denen man diese Art von Bezoaren findet, sich von gerbsäurehaltigen Pflanzen nähren, deren Gerbsäuregehalt bei der Verdauung in Bezoarsäure verwandelt, aber als solche dann nicht weiter verdaut wird und die Bezoare bildet.

Digitized by Google

Chemisch-physiologische Untersuchungen über die Flechten;

von Dr. *G. Schnedermann* und Dr. *W. Knop.*

(Fortsetzung von Bd. XLIX S. 103 dieser Annalen.)

Im Verlaufe unserer Arbeit über die Flechten haben wir zunächst die *Cetraria islandica*, eine Flechte, die, an sich in vielfacher Hinsicht interessant wegen der Leichtigkeit, womit gröfsere Mengen anzuschaffen sind, günstige Resultate versprach, zum Gegenstand unserer Versuche gemacht. Obschon diese noch keineswegs beendigt und noch weit entfernt sind, ein abgeschlossenes Ganzes zu bilden, so finden wir uns doch durch die ihnen gewordene längere Unterbrechung veranlafst, die bis jetzt erhaltenen Resultate vorläufig mitzutheilen, indem wir weitere Fortsetzung und Ergänzung uns vorbehalten. Sie wurden im Laboratorium unsers hochverehrten Lehrers Hrn. Prof. Wöhler ausgeführt und werden, seit unserer beiderseitigen Anstellung zu Leipzig, im Laboratorium des Hrn. Prof. Erdmann fortgesetzt.

Die untersuchte Flechte hatte Hr. Sparkuhll, Bergapotheker zu Andreasberg, am Brocken sammeln lassen und uns dieselben besonders gut verlesen und rein zugesandt. Dem Interesse, welches Hr. Sparkuhll unserer Arbeit schenkt, verdanken wir auch die gröfseren Quantitäten der verschiedenen in der Flechte enthaltenen Körper, indem er dieselben in seinem Laboratorium nach unserer Angabe mit der gröfsten Sorgfalt darstellen liefs.

Die Cetraria islandica gehört zu denjenigen Flechten, welche einen schnelleren Wachsthum als ein grofser Theil der übrigen Glieder dieser Familie besitzen. Ihre Hauptbestandtheile scheint sie schon in früher Jugend, wenigstens sobald sie sichtbar blättrig

Digitized by Google

entwickelt ist, zu enthalten. Sie hat in diesem Zustande an verschiedenen Stellen ungleiche Färbung. Sie ist bald silberweifs, bald mehr oder weniger braun, bald olivengrün, letzteres namentlich an den vegetativen Spitzen. Die erwachsene Flechte unterscheidet sich von der jungen, wie wir weiter unten zeigen werden, wesentlich, nur ihre Spitzen, welche im Fortwachsen begriffen sind, haben denselben Bau wie die junge.

Wir untersuchten diese Flechte unter 300 — 500facher Vergröfserung mit Anwendung chemischer Hülfsmittel, um ihre äufserst feinen Gewebe erkennen zu können. Wenn schon der Bau dieser Flechten hinreichend bekannt ist, so müssen wir doch hier kurz die Hauptorgane zusammenstellen, um uns darauf beziehen zu können. Die vegetativen Spitzen und jungen Pflanzen haben eine sehr dünne Rindenschicht von äufserst feinen, unter 500facher Vergröfserung wie Spinngewebe erscheinenden Zellen. Diese sind unregelmäfsig durcheinander verwebt und werden durch diejenige Substanz, welche man bis jetzt *Moosstärke* nennt, so zusammengehalten, dafs sie bei einem blofsen Querschnitt kaum zu erkennen sind. Wir suchten defshalb nach einem Lösungsmittel und fanden, dafs concentrirte Salzsäure diese Moosstärke, ohne dafs eine Zersetzung bemerklich wurde, zu einer krystallhellen Gallerte auflöst, ein Umstand, den wir bereits zur Darstellung dieser Substanz benutzen. Bringt man zu einem Schnitt aus der Rindenschichte der Flechte unter dem Mikroscope concentrirte Salzsäure, so sieht man die freien Zellenfäden auseinandertreten; die Stärke, welche als Intercellularsubstanz zwischen denselben liegt, dehnt, indem sie zu einem vielfachen Volum aufquillt, die Zwischenräume zwischen den Zellen aus. Läfst man sich nicht durch abgeschnittene Enden der Zellen täuschen, so ist es bei 500facher Vergröfserung sehr schwer, in dieser Schicht eine *körnige* Ablagerung zu erkennen, sowohl innerhalb der Zellen als in den Zwischenräumen. Diese Schicht ist bei den jungen Pflanzen und an den Spitzen der älteren noch

Digitized by Google

wenig ausgebildet. Weiter nach innen folgt eine Schicht von *ästigen*, etwa doppelt so starken, mit Erhabenheiten an den Seiten versehenen Zellen, welche lockerer verwebt sind und an den seitlichen Erhabenheiten jene kugelförmigen grünen Zellen tragen, welche schon in der früheren Abhandlung, so weit es für unsere Zwecke nöthig, erwähnt wurden. Sie erscheinen auch hier mit doppelter Zellenmembran *), die innere Zelle (Primordialschlauch nach Mohl) zeigt bei 500facher Vergröfserung einen grünen körnigen Inhalt, bei schwächerer Vergröfserung erkennt man die körnige Natur, eben so wie bei der früher untersuchten Usnea kaum. Diese kugeligen Zellen füllen immer den inneren Theil. Der ganze Bau zeigt nur diese drei verschiedenen Organe, und diese sind so geordnet, dafs man sich die Bildung eines Stückes der Flechten so vorstellen kann, als habe man einen Cylinder aus den feinen Zellen der Rindenschicht, innerhalb dessen ringsum die ästigen Zellen aus der äufsern Schicht, mit den kugeligen Zellen übersäet, hervortreten. Denkt man sich nun diesen Cylinder in eine Platte zusammengedrückt, so hat man genau die Vorstellung der Anordnung der Organe in einem blättrigen Stücke der Flechte.

Wir wollen nun unsere Beobachtungen über diese einzelnen Schichten mittheilen:

1) *Die innere Schicht der kugeligen Zellen.* — Der einzige

*) Wir überzeugten uns auch hier wiederum von dem Vorhandenseyn einer doppelten Zellenmembran, wie wir in der früheren Abhandlung über die Usnea angegeben. Diese Beobachtung war jener Zeit in Gemeinschaft mit unserem Freunde Keller gemacht, ohne dafs dieses dabei angegeben, weil sie nur eine Einzelnheit einer weiteren Untersuchung über die Entwickelung einfacherer Pflanzen war, die bereits auf eine gröfsere Zahl von dahingehörigen Pflanzen ausgedehnt oder zur Veröffentlichung bestimmt war. Vor Beendigung dieser Arbeit wurde sie durch eine erschöpfende Arbeit von Mohl unnöthig gemacht, wefshalb es jetzt unsere Pflicht ist, diese mitzutheilen, indem Mohl jene Beobachtung in seiner Abhandlung berücksichtigt hat.

Digitized by Google

Körper, welchen wir diesen Zellen mit Sicherheit zuschreiben können, ist *das Grün der Flechten.* So weit wir die Eigenschaften dieses Körpers bis jetzt untersuchen konnten, müssen wir annehmen, dafs er vom Chlorophyll verschieden ist. Wir schlagen daher vor, ihn *Thallochlor* zu nennen. Dafs er ausschliefslich in diesen Zellen vorkommt, zeigt sich ohne Weiteres unter dem Mikroscope; im übrigen steht kein Mittel zu Gebote, die Zellen zu trennen, um ausfindig zu machen, ob sie aufserdem noch die anderen Stoffe der Flechten enthalten.

2) *Die Schicht der ästigen gröfseren Zellen.* — Sie erscheinen stets farblos und lassen unter der stärksten Vergröfserung keinen Inhalt mit Sicherheit erkennen, wenn schon sie damit versehen seyn mögen. Wir müssen sie für Träger und Ernährer der kugeligen Keimzellen halten. Sie finden sich mit den kugeligen Zellen übersäet in allen vegetativen Theilen, dagegen nackt und frei in die inneren und nun leeren Mittelräume der unteren und älteren Theile der Flechte hineinragend.

3) *Die äufserste und feinzellige Rindenschicht.* — Man erkennt, wie bereits oben bemerkt, unter dem Mikroscope nur die sogenannte *Moosstärke* als Intercellularsubstanz. Indessen ist es leicht zu beweisen, dafs wenigstens die Cetrarsäure (das bisherige Cetrarin) ebenfalls in dieser Schicht enthalten seyn mufs. Diejenigen und älteren Theile der Flechte nämlich, welche im Inneren im Querdurchschnitt hohl erscheinen und in welchen man keine kugeligen Zellen findet, schmecken stark bitter und nehmen mit Ammoniak eine gelbe Farbe, die Farbe des cetrarsauren Ammoniaks, an.

Hiernach, und indem wir auf die Eigenschaften der unten beschriebenen Stoffe verweisen, möchten wir unsere Ansicht über die Ursache der Färbung dieser Flechte in Folgendem aussprechen:

An allen jungen und vegetativen Theilen erscheint die Flechte grün, weil hier die kugeligen Keimzellen mit Thallochlor ge-

füllt vorhanden sind. Sie erscheinen im nassen Zustande aus dem Grunde intensiver grün, weil die äufseren Schichten beim Aufweichen durchsichtiger werden. Diese grüne Farbe wird nun modificirt durch die, in der darüber liegenden Rindenschicht befindliche weifse Cetrarsäure und den Körper, welcher unten mit C. bezeichnet ist. Von dieser rührt die silberweifse Farbe der Flechte her, welche, wenn die Flechte trocken ist, die grüne Farbe der darunter liegenden Schicht verdeckt. Die Cetrarsäure ist wenigstens gröfstentheils im freien Zustande und nicht als Salz darin enthalten. Dieses folgt daraus, dafs man durch Ausziehen der Flechte mit Weingeist Cetrarsäure und nicht cetrarsaure Salze erhält. Legt man die Flechte unter eine Glocke neben ein Schälchen mit Ammoniak, so färben sich alle weifsen Stellen gelb, durch Bildung von gelbem cetrarsaurem Ammoniak, und dann feuchter Luft ausgesetzt, allmälig braun, eine Eigenschaft, die den alkalischen Salzen der Cetrarsäure und vorzüglich dem Ammoniaksalz eigen ist. Berücksichtigt man diese Verhältnisse, so ergiebt sich leicht, dafs der Ammoniakgehalt der Atmosphäre, wenn auch noch so gering, nothwendig nach und nach dieselben Erscheinungen hervorbringen müfste und dadurch erklärt sich die Entstehung der braunen Farbe. Im unteren Theile der Flechte sind die weifsen und braunen Farben aus dem Grunde vorherrschend, weil hier die grünen Zellen allmälig verschwinden, letztere bedingen dagegen die vorherrschend grüne Farbe an den Spitzen, welche durch das braune Zersetzungsproduct der Cetrarsäure nur im feuchten und durchscheinenden Zustande *olivengrün*, und im *trocknen* oft ganz braun erscheinen.

Wir können noch hinzufügen, dafs cetrarsaure Alkalien Eisenoxydsalze braunroth, im verdünnten Zustande blutroth, fällen. Legt man die mit Ammoniakgas behandelte Flechte in eine Lösung von Eisenchlorid, so färbt sich die Flechte dunkelbraunroth. Da nun die Asche der Flechte einen grofsen Eisengehalt

Digitized by Google

besitzt, so ist nicht unwahrscheinlich, dafs das durch den Ammoniakgehalt der Luft gebildete cetrarsaure Ammoniak denselben Niederschlag in der Flechte bewirken kann. Auch zeigen die Pflanzen an der Basis oft blutrothe Flecken. Durch Versuche läfst sich dieses natürlicherweise nicht beweisen, weil die Asche von allen Theilen der Flechte Eisen enthält.

Auf dieses Wenige beschränken sich bis jetzt unsere physiologischen Beobachtungen; eine weitere Verfolgung derselben setzt zunächst das genaue chemische Studium der einzelnen Bestandtheile der Flechte voraus, mit welchem wir daher zunächst den Anfang machen.

Unsere ersten chemischen Versuche bezogen sich zunächst auf Darstellung und Untersuchung des Cetrarins, welches, da es in seinen Eigenschaften ganz das Verhalten einer Säure zeigt, wir *Cetrarsäure* zu nennen vorschlagen. Es zeigt sich dabei bald, dafs das bisher zur Darstellung der Cetrarsäure befolgte Verfahren wenig vortheilhaft und die nach demselben dargestellte Substanz ein Gemenge von mehreren Körpern ist. Wir begründeten ein neues Darstellungsverfahren auf die Eigenschaft der Cetrarsäure, beim Kochen mit Weingeist und kohlensaurem Kali, indem sie mit dem Kali eine Verbindung eingeht, weit leichter als in reinem Weingeist sich aufzulösen. Die zerschnittene Flechte wird in einer Destillirblase mit so viel starkem Weingeist übergossen, dafs sie davon gehörig benetzt wird, dem Gemische auf jedes Pfund Weingeist etwa ½ Loth kohlensaures Kali zugesetzt, und das Ganze eine Viertelstunde lang gekocht. Dann wird die Flüssigkeit siedendheifs durch ein Tuch geseihet und ausgeprefst, hierauf mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction und dann mit dem 4 — 5fachen Volum Wasser vermischt, wodurch ein reichlicher Niederschlag sich abscheidet, der auf einem leinenen Tuch gesammelt und mit Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen bildet er eine Masse von grünlicher Farbe, die um so intensiver ist, je länger das Kochen fortgesetzt wurde.

Digitized by Google

Er enthält aufser dem grünfärbenden Stoff der Flechte, wenigstens drei verschiedene Körper, nämlich die Cetrarsäure und zwei neue, von denen wir für den einen den Namen *Lichesterinsäure* vorschlagen, den anderen aber in folgendem einstweilen mit C. bezeichnen. Die Trennung dieser Körper hat grofse Schwierigkeiten und ist in Bezug auf die Cetrarsäure, wegen der Leichtigkeit, womit sich dieselbe verändert, leicht mit grofsem Verluste verknüpft. Wir wollen das bisher in dieser Beziehung befolgte Verfahren einstweilen hier mittheilen, hoffen indefs, dafs es uns gelingen wird, dasselbe noch mehr zu vereinfachen.

Der rohe Niederschlag wird zunächst mit der 8 — 10fachen Gewichtsmenge Weingeist von 42 — 45° ausgekocht und kochend heifs möglichst rasch filtrirt. Siedender Weingeist von dieser Stärke löst eine reichliche Menge Lichesterinsäure, dagegen wenig Cetrarsäure und C., und eben so sehr wenig oder gar nichts von dem grünfärbenden Stoffe der Flechte auf. Beim Erkalten der filtrirten bräunlich-gelben Flüssigkeit scheidet sich eine ziemlich grofse Menge einer krystallinischen Masse ab, die die Lichesterinsäure in weit gröfserem Verhältnifs, als der rohe Niederschlag, enthält, gemengt mit geringeren Mengen von Cetrarsäure und C. Die Gegenwart dieser drei Stoffe erkennt man leicht mittelst des Mikroscopes, indem die Lichesterinsäure geschoben vierseitige Tafeln bildet, die Cetrarsäure dagegen in langen Nadeln und der Körper C. in rundlichen, anscheinend amorphen Körnchen sich darstellt. Das Auskochen des rohen Niederschlages mit dem schwachen Weingeist wird noch zweimal wiederholt, so lange bis man in der aus der Flüssigkeit krystallisirten Masse wenig oder gar keine Lichesterinsäure mehr erkennt. Hierauf wird die krystallisirte Masse, die nun alle Lichesterinsäure enthält, gesammelt, mit wenigem kalten und schwachen Weingeist gewaschen und getrocknet. Der abfiltrirte Weingeist enthält noch eine geringe Menge Lichesterinsäure in sehr

Digitized by Google

unreinem Zustande aufgelöst, die man durch Abdampfen daraus gewinnen kann.

Zur vollständigen Trennung der Lichesterinsäure von der Cetrarsäure und dem Körper C. konnten wir bis jetzt kein anderes Mittel auffinden, als das Auskochen der Masse mit einem ätherischen Oele, welches die Lichesterinsäure auflöst, dagegen Cetrarsäure und den Körper C. ganz ungelöst läfst. Nach vielen Versuchen sind wir beim Steinöl stehen geblieben, welches zu diesem Zwecke mit Wasser destillirt wird. Das Gemenge der drei Stoffe wird mit demselben wiederholt ausgekocht, so lange als dasselbe noch merklich etwas auflöst, wobei man die Mischung oft zu schütteln hat, um das leicht stattfindende Anbrennen zu vermeiden. Es wird jedesmal kochend heifs filtrirt, worauf sich beim Erkalten ein Theil Lichesterinsäure abscheidet, welcher auf einem Filter gesammelt wird. Um den aufgelöst gebliebenen Antheil zu erhalten, wird die Flüssigkeit mit Wasser destillirt, bis der gröfste Theil des Steinöls übergegangen ist, der Rückstand durch Abdampfen von dem Wasser gröfstentheils befreit, dann mit Weingeist zur Auflösung der Lichesterinsäure gekocht, das etwa noch oben aufschwimmende Steinöl entfernt und durch Abdampfen des Alkohols die Lichesterinsäure krystallisirt erhalten. Das Abdestilliren des Steinöls ist indefs eine höchst unangenehme und gefährliche Operation, indem die Mischung, wenn die Säure sich abzuscheiden anfängt, in das heftigste Stofsen geräth. Vielleicht dürfte die Abscheidung besser durch Schütteln der Steinölauflösung mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali zu bewirken seyn, worüber aber directe Versuche noch fehlen. Die so erhaltene Lichesterinsäure hat eine mehr oder weniger gelbe Farbe und riecht nach Steinöl, wird indefs durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren ziemlich leicht rein erhalten. Die beim Auskochen mit Steinöl zurückbleibende, mit etwas von dem Körper C. gemengte Cetrarsäure macht den geringeren Theil von der Menge aus, die überhaupt

Digitized by Google

in dem rohen Producte enthalten ist; sie ist gelb gefärbt, kann indefs auf die unten anzugebenden Weisen gereinigt werden.

Der rohe Niederschlag besteht nach dem Auskochen mit schwachem Weingeist aus Cetrarsäure, dem Körper C. und dem grünfärbenden Stoff. Die vollkommene Abscheidung des letztern ist sehr schwierig. Bis jetzt haben wir uns dazu des Aethers bedient, welcher indefs den grünen Körper nicht leicht auflöst, dessen Lösungsvermögen aber durch Zusatz eines ätherischen Oeles, z. B. Rosmarinöl oder Camphor, sehr erhöht wird. Der Aether nimmt eine intensiv dunkelgrasgrüne Farbe an, er entfernt zugleich die letzten noch etwa zurückgebliebenen Antheile von Lichesterinsäure. Er löst indefs auch etwas Cetrarsäure, die aber durch theilweises Abdestilliren daraus, und zwar ziemlich rein, erhalten werden kann. Das Ausziehen mit Aether mufs so lange fortgesetzt werden, bis die grüne Farbe der Masse ganz verschwunden ist, indem sonst bei der weiteren Behandlung aus dem grünen Körper braune Producte entstehen, die die Cetrarsäure verunreinigen und davon gar nicht mehr zu trennen sind.

Das mit Aether ausgezogene, nunmehr grauweifs gefärbte Gemenge von Cetrarsäure und C. wird in Weingeist von 80 bis 90° durch Kochen aufgelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt und kochend heifs filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt der gröfsere Theil von Cetrarsäure und C. heraus. Ein Theil bleibt im Weingeiste aufgelöst und kann durch Abdampfen gewonnen werden, ist aber meistens bräunlich gefärbt und schwer zu reinigen. Es ist daher zur Auflösung möglichst wenig Weingeist anzuwenden, damit der gröfste Theil gleich beim Erkalten sich abscheidet. Die auskrystallisirte Masse wird, wenn sie noch nicht weifs ist, nochmals aus Weingeist mit Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, bis sie weifs erscheint. Zur weiteren Trennung der Cetrarsäure vom Körper C. wird die Auflöslichkeit der ersteren in Alkalien, worin letzterer sich nicht auflöst, benutzt,

Digitized by Google

wobei aber die Schwierigkeit ist, dafs die Cetrarsäure, in einem Alkali aufgelöst, unter Einwirkung der Luft mit grofser Schnelligkeit in eine braune Substanz sich verwandelt, die, selbst in geringer Menge gebildet, der Cetrarsäure die Krystallisirbarkeit nimmt und davon nicht zu trennen ist. Die Trennung gelingt indefs recht gut bei Anwendung einer Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali, womit man das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, und worin die Cetrarsäure sich ziemlich leicht auflöst, mit Zurücklassung von C. Die filtrirte Lösung läfst man sogleich in ein Gefäfs fliefsen, welches etwas Salzsäure enthält, damit die entwickelte Kohlensäure den ferneren Luftzutritt verhindere. Der durchgelaufenen Flüssigkeit wird noch Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt, wodurch die Cetrarsäure in dicken weifsen Flocken abgeschieden wird, die man abfiltrirt und mit Wasser gut auswascht. Sie wird dann in der geringsten Menge kochenden Alkohols aufgelöst, worauf sie sich bei sehr langsamem Erkalten in schönen weifsen, nadelförmigen Krystallen abscheidet. Die Mutterlauge ist meistens in Folge der Behandlung mit Alkali schwach gelblich und giebt beim Verdunsten eine unreine Cetrarsäure, deren Menge indefs, wenn möglichst wenig Weingeist zur Lösung genommen wurde, nur gering ist.

Der Körper C., der beim Behandeln mit kohlensaurem Kali zurückbleibt, wird mit Wasser vollständig ausgewaschen. Er darf nicht den mindesten Geschmack haben; schmeckt er bitter, so enthält er noch Cetrarsäure. Er kann durch Auflösen in Weingeist weiter gereinigt werden.

Handelt es sich nur darum, eine rohe Trennung der einzelnen Stoffe zu bewirken, so kann man mit grofsem Vortheil das erste rohe Product aus der Flechte mit einem Gemenge von Rosmarinöl und nicht sehr starkem Weingeist in der Kälte so lange auswaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Der Rückstand, das Gemenge von Cetrarsäure und C., ist schon sehr

Digitized by Google

weifs und kann, wie oben angegeben, weiter zerlegt werden. Die abgelaufene Flüssigkeit enthält das Flechtengrün und die Lichesterinsäure.

A. *Thallochlor.*

Der Körper, der die grüne Farbe der kugeligen Zellen bedingt, wird nach dem beschriebenen Verfahren in Aether aufgelöst erhalten. Die Lösung hat eine schön dunkelgrüne Farbe. Sie enthält aufserdem etwas Cetrarsäure und meistens noch eine geringe Menge Lichesterinsäure, da man diese nicht mit Vortheil ganz vollständig durch den schwachen Weingeist ausziehen kann, weil sich dabei zu viel Cetrarsäure auflösen würde. Die Cetrarsäure scheidet sich, wie angeführt, gröfstentheils ab, wenn der Aether theilweise abdestillirt wird. Zur weiteren Trennung dieser Körper wird der Aether gänzlich abdestillirt und der Rückstand in kochendem Weingeist aufgelöst, der heifsen Auflösung so viel kochendes Wasser zugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch einen Alkoholgehalt von etwa 42 — 45 pC. besitzt und kochend heifs filtrirt. Dieses Verfahren wird noch ein- oder zweimal wiederholt, wodurch man die Lichesterinsäure vollständig entfernt. Nach dem Verdampfen des anhängenden Weingeistes kocht man den Rückstand mit rectificirtem Steinöl aus, welches den grünen Körper auszieht, während die noch vorhandene Cetrarsäure nebst dem braunen Körper, der durch Veränderung des grünen an der Luft entsteht, gänzlich ungelöst bleiben. Die dunkelgrüne Steinölauflösung wird mit Wasser der Destillation unterworfen, bis der gröfste Theil des Steinöls übergegangen ist, der Rückstand in eine Schaale gebracht, eingetrocknet und zuletzt auf 110 bis 120° einige Zeit lang erhitzt, bis der Geruch nach Steinöl gänzlich verschwunden ist. Man hat dann eine dunkel, fast schwarzgrüne, in der Wärme halbflüssige, nach dem Erkalten wachsartig klebende Masse, die in Aether und starkem Weingeist mit dun-

Digitized by Google

kelgrüner Farbe sich auflöst. Sie ist offenbar ein Gemenge von dem eigentlichen grünfärbenden Körper, dem *Thallochlor*, mit einem ungefärbten halbflüssigen Fett. Ersterer hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, das Verfahren, ihn vom letzteren zu trennen, kann also darauf sich gründen, ihn an eine Basis zu binden und dadurch abzuscheiden. Wird z. B. die dunkelgrüne Alkohollösung mit trocknem Kalkhydrat unter häufigem Umschütteln in Berührung gesetzt, so wird die Farbe der Flüssigkeit immer blasser und verschwindet zuletzt fast ganz, während der Kalk eine gelbgrüne Farbe annimmt. Nach dem Abfiltriren des Kalks und Verdunsten der Flüssigkeit bleibt ein klares, nur noch ganz blafsgrünes Fett zurück, welches in der Wärme ganz klar und dünnflüssig ist, in der Kälte Schmalzconsistenz hat, keine Spur von Krystallisation zeigt und einen ranzig-kratzenden Geschmack besitzt. Durch Behandeln der Kalkverbindung mit Säure erhält man das Thallochlor in grünen Flocken, die sich in Aether wiederum mit dunkelgrüner Farbe lösen. Thonerdehydrat wirkt ähnlich wie Kalk. Freie Basen können indessen zersetzend auf das beigemengte Fett einwirken, was nicht der Fall seyn wird, wenn man das Thallochlor durch Fällen mit essigsaurem Blei an Bleioxyd bindet. Durch eine weingeistige Auflösung von essigsaurem Bleioxyd entsteht nämlich in der alkoholischen Lösung des grünen Körpers ein reichlicher flockiger Niederschlag von grüner Farbe, welcher abfiltrirt, noch mit Aether ausgekocht, und dann durch Essigsäure zersetzt, das Thallochlor als eine spröde und pulverisirbare Masse giebt, die von dem Chlorophyll unter andern schon dadurch wesentlich sich unterscheidet, dafs sie von Salzsäure wenig oder gar nicht aufgelöst wird. Wegen der schwierigen Trennung und noch mehr wegen der höchst geringen Menge, die vom Thallochlor in der Flechte enthalten ist, von der dann während der Darstellung noch ein grofser Theil zerstört wird, haben wir die Versuche bis jetzt noch nicht weiter ausgedehnt. Die mitgetheilten Resultate scheinen wenigstens zu

Digitized by Google

der Hoffnung zu berechtigen, dafs es gelingen wird, das Thallochlor ganz rein zu erhalten und den dazu einzuschlagenden Weg im Allgemeinen anzudeuten.

B. *Cetrarsäure.*

Die Cetrarsäure, das frühere Cetrarin, bildet, auf die beschriebene Weise dargestellt, ein lockeres Gewebe glänzender haarfeiner Krystalle von blendend weifser Farbe, die unter dem Mikroscope als lange Nadeln erscheinen; beigemengte rundliche Massen deuten auf einen Gehalt an dem Körper C., geschoben vierseitige Tafeln geben beigemengte Lichesterinsäure zu erkennen. Die Cetrarsäure besitzt einen intensiv und rein bittern Geschmack, sie ist nicht flüchtig, auch nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Im Wasser ist sie so gut wie unlöslich, damit gekochtes Wasser nimmt indefs einen schwach bittern Geschmack an. Von kochendem Alkohol wird sie in gröfser Menge aufgelöst, und um so leichter, je stärker derselbe ist. Beim Erkalten krystallisirt sie gröfstentheils heraus, und in kaltem Alkohol ist sie in der That schwer löslich.

Aether löst sie in geringer Menge, in fetten und ätherischen Oelen ist sie ganz unlöslich.

Die Cetrarsäure enthält keinen Stickstoff und verliert beim Trocknen bei 100° kein chemisch gebundenes Wasser. Sie gehört zu den sehr schwer verbrennlichen Substanzen; die Analysen wurden daher mit Sauerstoffgas ausgeführt und gaben die folgenden Resultate :

I. 0,334 Grm. gaben 0,737 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

II. 0,2405 Grm. gaben 0,529 Grm. Kohlensäure und 0,1005 Grm. Wasser.

III. 0,311 Grm. gaben 0,684 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser.

Digitized by Google

Diese Zahlen entsprechen der folgenden Formel und procentischen Zusammensetzung:

		gefunden			
		I.	II.	III.	berechnet
C^{34}	2554,08	60,25	60,06	60,05	60,05
H^{16}	199,68	4,63	4,64	4,71	4,69
O^{15}	1500,00	35,12	35,30	35,24	35,26
Atomgewicht =	4253,76	100,00	100,00	100,00	100,00

Die hier für die Cetrarsäure aufgestellte Formel $C^{34} H^{16} O^{15}$, die mit dem Resultate der Analysen sehr wohl übereinstimmt, folgt mit grofser Wahrscheinlichkeit aus den unten angegebenen Analysen des Ammoniak- und des Bleisalzes. Wir werden zu ihrer weiteren Bestätigung noch einige Salzanalysen anstellen.

Cetrarsäure mit Alkalien. — Kaustische so wie kohlensaure Alkalien lösen die Cetrarsäure mit gröfster Leichtigkeit auf. Durch Säuren wird sie daraus in weifsen Flocken gefällt. Diese Auflösungen schmecken unerträglich bitter, weit mehr, wie es bei der freien Säure ihrer geringen Löslichkeit wegen der Fall seyn kann. Frisch bereitet, sind sie rein und lebhaft gelb gefärbt, beim Stehen an der Luft aber nehmen sie bald eine bräunliche Farbe an, die, namentlich in der Wärme, sehr bald dunkelbraun wird, wobei der bittere Geschmack in demselben Mafse sich vermindert, und worauf Säuren einen schmutzig braunen Niederschlag hervorbringen.

Cetrarsaures Ammoniak. — Wässeriges Ammoniak löst die Cetrarsäure sehr leicht zu einer hochgelben, ausnehmend bitter schmeckenden Flüssigkeit auf. An der Luft verändert sich diese Lösung noch weit rascher wie die Auflösung in Kali oder Natron. Die gelbe Farbe verwandelt sich in braun, der bittere Geschmack vermindert sich, Säuren fällen ein bräunliches Pulver. Beim Abdampfen in der Wärme wird die Farbe dunkelbraun und zuletzt fast schwarz; sie hat dann den bitteren Geschmack gänzlich verloren. Ganz eingetrocknet, läfst sie eine amorphe

Digitized by Google

gesprungene Masse von glänzendem Bruche zurück, die in Wasser mit brauner Farbe wiederum löslich ist, mit Kali Ammoniak entwickelt und mit Säuren einen schwarzbraunen Niederschlag giebt. Auf diesem Wege kann man also kein Ammoniaksalz erhalten. Eher gelingt dieses dagegen bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak und Alkohol. Durch Kochen von Cetrarsäure mit festem kohlensaurem Ammoniak und starkem Alkohol und Filtriren erhält man eine gelbe Lösung, die bei raschem Einkochen in einem Kolben eine rothgelbe, nicht braune Flüssigkeit zurückläfst. Aus derselben scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Pulver ab, welches unter dem Mikroscope krystallinisch erscheint und woraus durch Säuren weifse Cetrarsäure abgeschieden wird. Die abgeschiedene Menge ist indefs gering, der gröfste Theil des Salzes bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, selbst wenn sie schon fast syrupartig geworden ist, und diese giebt nun mit Säuren einen bräunlichen Niederschlag, so dafs also die Säure darin schon verändert ist. Um das Ammoniaksalz in reinem Zustande zu erhalten, ist es am besten, die Cetrarsäure mit trockenem Ammoniakgas zu behandeln.

Es wurde zu diesem Zweck über 0,902 Grm. Cetrarsäure trocknes Ammoniakgas geleitet. Aus dem Apparate wurde die Luft vorher durch Wasserstoffgas, nach Beendigung der Operation das Ammoniakgas auch wiederum durch Wasserstoffgas und dieses durch trockene Luft ausgetrieben. Beim Hinzuströmen des Ammoniakgases färbt sich die Säure citronengelb und das Gas wird mit lebhafter Wärmeentwickelung aufgenommen. Die Gewichtszunahme betrug 0,092 Grm. = 10,2 pC. vom Gewicht der angewandten Säure. Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach = $2\ N\ H^3 + C^{34}\ H^{16}\ O^{15}$; nach dieser Formel berechnet, nehmen 100 Theile Cetrarsäure 10,08 Theile Ammoniak auf. Das aus dem Absorptionsapparate entfernte schön gelbe Salz besafs einen schwachen Ammoniakgeruch; es wurde über concentrirte Schwefelsäure gestellt, bis dieser verschwunden war.

Digitized by Google

Es löste sich dann im Wasser sehr leicht zu einer gelben neutral reagirenden Flüssigkeit auf. Durch Vermischen derselben mit essigsaurem Bleioxyd erhielten wir das

Cetrarsaure Bleioxyd. — Dasselbe bildet einen flockigen gelben Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist. Nach dem Trocknen bei 100° gaben von demselben:

I. 0,461 Grm. 0,613 Grm. Kohlensäure und 0,1155 Grm. Wasser.

II. 0,609 Grm. 0,3285 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
Pb^2	—	39,68	39,60
C^{34}	36,31	—	36,27
H^{14}	2,78	—	2,83
O^{15}	—	—	21,30.

In der Alkohollösung der Cetrarsäure entsteht durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd ebenfalls ein gelber Niederschlag, der aber keine constante Zusammensetzung hat, indem der Bleioxydgehalt darin von verschiedenen Bereitungen 44,4 und 38,7 pC. betrug. Das cetrarsaure Silberoxyd bildet einen gelben Niederschlag, der sehr bald braun wird.

Die hier gegebenen Formeln sind diejenigen, die mit den Resultaten der Analysen am besten übereinstimmen. Nach denselben enthalten die cetrarsauren Salze 2 Aeq. Basis, und aus der Säure wird bei ihrer Verbindung mit Basen kein Wasser abgeschieden, ein Verhalten, welches sie u. a. mit Erdmann's Euxantinsäure und mit der Usninsäure theilt, welcher letzteren sie aufserdem durch ihre grofse Zersetzbarkeit, bei Gegenwart von Luft und Alkalien, sich anschliefst.

C. *Lichesterinsäure.*

Der Name dieses neuen Körpers ist von *λειχὴν* Flechte, und *στεαρ* Fett abgeleitet, wegen ihres Vorkommens und ihrer

Eigenschaften, durch welche sie sich den fetten Säuren zunächst anschliefst. Sie ist in reinem Zustande vollkommen weifs und bildet eine lockere, perlmutterglänzende, aus feinen Krystallblättchen bestehende Masse. Sie hat keinen Geruch, dagegen einen eigenthümlichen, ranzig-kratzenden, durchaus nicht bittern Geschmack. Im Wasser ist sie ganz unlöslich, von Weingeist wird sie in reichlicher Menge aufgelöst, und in der Wärme selbst von einem sehr wässerigen Weingeist, aus dem sie dann beim Erkalten in kleinen, geschoben vierseitigen Tafeln fast ganz auskrystallisirt, oder bei grofser Concentration auch zum Theil in öligen Tropfen sich abscheidet. Beim Abscheiden aus stärkerem Alkohol und bei langsamem Verdunsten bildet sie kugelförmige Aggregate von Krystallen, die unter dem Mikroscope der phosphorsauren Ammoniaktalkerde in ihrer Form ähnlich sind. Durch Zusatz von Wasser wird die Säure aus der weingeistigen Auflösung in weifsen Flocken gefällt. Von Aether, von ätherischen und fetten Oelen wird sie mit Leichtigkeit aufgelöst. Bei ungefähr 120° schmilzt sie zu einem klaren, meistens schwach gelblichen Liquidum, welches beim Erkalten wiederum krystallinisch erstarrt. Bei diesem Schmelzen findet kein Gewichtsverlust Statt. Sie läfst sich nicht unzersetzt verflüchtigen.

Die Lichesterinsäure ist stickstofffrei. Die Verbrennungsanalysen, mit der geschmolzenen Säure und Anwendung von Sauerstoffgas angestellt, gaben von :

I. 0,366 Grm. 0,944 Grm. Kohlensäure und 0,332 Grm. Wasser.

II. 0,357 Grm. 0,921 Grm. Kohlensäure und 0,325 Grm. Wasser.

III. 0,3425 Grm. 0,884 Grm. Kohlensäure und 0,311 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben die nachstehende procentische Zusammensetzung, welcher wir die Formel der Säure, wie sie die folgenden Salzanalysen wahrscheinlich machen, hinzufügen.

Digitized by Google

		gefunden			
		I.	II.	III.	berechnet
C^{20}	2178,48	70,42	70,44	70,47	70,49
H^{25}	312,00	10,06	10,10	10,07	10,10
O^{6}	600,00	19,52	19,16	19,46	19,41
Atomgewicht =	3090,48.				100,00.

Lichesterinsaure Salze. — Von den Alkalien wird die Lichesterinsäure mit grofser Leichtigkeit aufgelöst. Diese Auflösungen erleiden an der Luft keine merkliche Veränderung. Durch zugesetzte Säure wird die Lichesterinsäure in weifsen Flocken wieder gefällt. Alle diese Auflösungen sind farblos und haben die Eigenschaft, beim Kochen stark zu schäumen. So wie die Lichesterinsäure mit den fetten Säuren, so haben ihre Salze mit den Seifen in ihrem Verhalten vieles gemein; ein Umstand, worauf der gewählte Name sich bezieht.

Lichesterinsaures Kali. — Wird die Säure in wässerigem kohlensaurem Kali aufgelöst und die Lösung durch Abdampfen stark concentrirt, so scheidet sich das Kalisalz in gelblichen, schleimigen, der Schmierseife ähnlichen Flocken aus, die in reinem Wasser sich leicht lösen, in der concentrirten alkalischen Flüssigkeit aber unlöslich sind. Wird die im Wasserbade ganz eingetrocknete Masse mit absolutem Alkohol ausgekocht und heifs filtrirt, so scheidet sich aus dem Filtrate beim Erkalten ein Theil des Salzes als weifses, undeutlich krystallinisches Pulver ab, welches, an der Luft liegend, offenbar durch Aufnahme von Feuchtigkeit, alsbald in eine durchscheinende zusammenhängende Masse sich verwandelt. Durch Abdestilliren des Alkohols erhält man den gröfsten Theil des Salzes als eine syrupartige Masse, die im Wasser sich leicht auflöst. Die Auflösung besitzt einen seifenartigen, unangenehmen Geschmack und zeigt eine sehr schwach alkalische Reaction. Durch Vermischen derselben mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd, erhielten wir das

Silbersalz. — Es bildet einen grauweifsen, am Lichte nach und nach sich violett färbenden Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser erweicht und zusammenbackt. Möglichst rasch bei Lichtabschlufs gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bildete er eine grauliche Masse, die schon bei einer Temperatur von 100° sich vollständig zersetzt, indem sie sich bräunt und einen ranzigen Geruch verbreitet. Die Analyse gab von: 0,4385 Grm. bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes 0,130 Grm. Silber = 31,84 pC. Silberoxyd. Die Rechnung nach der Formel: $\dot{A}g + C^{29} H^{24} O^{5}$ erfordert 32,77 pC. Silberoxyd.

Lichesterinsaures Natron. — Wird eine Lösung der Säure in wässerigem kohlensaurem Natron verdampft, die trockne Masse mit absolutem Alkohol ausgekocht und heifs filtrirt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, aus der sich von dem Salze nichts absetzt, selbst wenn der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt wird. Durch Vermischen des Rückstandes mit etwas Wasser und weiteres Verdampfen erhält man einen farblosen Syrup, aus dem bei längerem Stehen ein Theil des Salzes als weifse körnige Masse sich absetzt. Sie hat einen ranzig-kratzenden Geschmack, reagirt nicht merklich alkalisch und löst sich in Wasser leicht wieder auf.

Lichesterinsaures Bleioxyd, durch Fällung des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten, bildet einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich in der Wärme zusammenballt und beim Kochen der Flüssigkeit ganz wie Bleipflaster zu einer gelblichen, halbflüssigen, undurchsichtigen Masse erweicht, die zum Theil auf die Oberfläche der Flüssigkeit sich erhebt. Nach dem Erkalten bildet es eine brüchige, zwischen den Fingern erweichende Masse, die bei 100° wiederum halbflüssig wird. Es scheint, dafs er schon bei dieser Temperatur eine anfangende Zersetzung erleidet, denn es gelang nicht, beim Trocknen bei 100° sein Gewicht vollkommen constant zu erhalten, daher die

Digitized by Google

Resultate der folgenden Analysen auch nur approximativ richtig seyn können.

I. 0,667 Grm. Bleisalz gaben 0,291 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,5323 Grm. Bleisalz gaben 0,965 Grm. Kohlensäure und 0,3295 Grm. Wasser.

Dieses entspricht folgender Zusammensetzung:

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet
C^{29}	—	49,50	49,82
H^{24}	—	6,87	6,85
O^{5}	—	—	11,41
$\dot{P}b$	32,09	—	31,89.

Das Barytsalz, durch Fällung des Natronsalzes mit salpetersaurem Baryt dargestellt, bildet einen grauweifsen Niederschlag, welcher im kochenden Wasser zusammenbackt. Beim Trocknen im Wasserbade wurde sein Gewicht vollkommen constant.

0,485 Grm. dieses Salzes gaben, im Platinschiffchen verbrannt, 0,9415 Grm. Kohlensäure, 0,329 Grm. Wasser und 0,1545 Grm. rückständigen kohlensauren Baryt, woraus sich folgende Zusammensetzung ergiebt:

	gefunden		berechnet
C^{29}	54,95	—	55,36
H^{24}	7,53	—	7,61
O^{5}	—	—	12,71
$\dot{B}a$	24,76	—	24,32.

Die Richtigkeit der Formeln: $C^{29}\ H^{24}\ O^{5} + \dot{H}$ für die Lichesterinsäure und $\dot{M} + C^{29}\ H^{24}\ O^{5}$ für ihre Salze scheint durch die hier mitgetheilten Analysen noch nicht ganz unzweifelhaft gemacht zu seyn, wefshalb wir binnen Kurzem noch einige Versuche hierüber anstellen wollen.

Lichesterinsaures Ammoniak. — Mit Ammoniak bildet die Lichesterinsäure eine krystallisirbare Verbindung; es ist uns indefs

bis jetzt noch nicht gelungen, dieselbe in hinreichend reinem und zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Wässeriges kaustisches Ammoniak löst die Säure in der Wärme leicht auf, man erhält eine farblose Flüssigkeit, die sich auch an der Luft nicht merklich färbt. Beim Erkalten trübt sich diese Lösung und verwandelt sich in eine weifse gallertartige Masse, die sich beim Ausgiefsen gleich dem Eiweifs in lange Fäden zieht. Mit Hülfe des Mikroscops erkennt man leicht, dafs diese Masse aus lauter langen und höchst feinen, durcheinander verwebten Krystallen besteht. Wegen der schleimigen Beschaffenheit der Masse geht das Filtriren sehr langsam; noch nach mehreren Tagen findet man einen dicken Schleim auf dem Filter und die Masse legt sich so fest an dasselbe an, dafs sie nicht ohne Verunreinigung mit Papierfasern davon zu trennen ist. Im trocknen Zustande ist sie übrigens weifs, seidenglänzend, in warmem Wasser wenig und nicht klar auflöslich, indem sie dabei Ammoniak verliert; leichtlöslich in warmem Ammoniak. Weitere Versuche zur Darstellung und Analyse dieser interessanten Verbindung behalten wir uns vor.

D. *Der Körper C.*

Dieser Körper, der in ziemlicher Menge in der Flechte enthalten ist, bedarf noch fernerer Untersuchung, bevor man ihm einen Namen beilegen kann. Er besitzt sehr wenig interessante Eigenschaften. So wie wir ihn bis jetzt erhielten, ist er weifs oder schwach gelblich, geschmack- und geruchlos, nicht löslich in Wasser, Aether, Oelen, Alkalien und Säuren, schwer löslich in heifsem Weingeist. Die letztere Lösung wird beim Erkalten trübe und schleimig, indem sich der gröfste Theil abscheidet. Das Ausgeschiedene zeigt unter dem Mikroscope keine deutlich krystallinische Beschaffenheit. Der Körper C. wird beim Erhitzen zerstört. Beim Verbrennen hinterliefs er stets 0,2 bis

Digitized by Google

0,3 pC. Asche; zwei Analysen, mit Substanz verschiedener Bereitung angestellt, gaben nach Abzug der Asche in 100 Theilen:

	I.		II.
C =	69,99	—	67,39
H =	10,82	—	11,23.

Eine Glühung mit Natronkalk ergab einen Stickstoffgehalt von 0,51 pC. Diese Zahlen zeigen schon zur Genüge, dafs dieser Körper noch weiterer Untersuchung bedarf.

E. *Die Flechtenstärke.*

Wir haben oben angegeben, dafs wir für mikroscopische Untersuchungen die Schnitte mit concentrirter Salzsäure behandelten, wodurch die Stärke zu einer glashellen Gallerte aufquillt und die Zellen besser erkennen läfst. Es ist uns nicht bekannt, dafs diese Eigenschaft der Flechtenstärke mit aufgezählt ist. Wir behandelten die reine Flechte mit einer grofsen Quantität concentrirter Salzsäure. Sie zerging fast unmittelbar zu einem gleichartigen Schleim, den wir nach gehörigem Verdünnen mit Wasser durch ein wollenes Tuch von der rückständigen Flechte trennten, die nach dem Auswaschen nunmehr kaum etwas weiter an siedendes Wasser abgiebt. Die durchgelaufene Flüssigkeit läfst sich nicht filtriren, und wir bedienten zu ihrer weiteren Reinigung uns des folgenden Mittels. Die Flüssigkeit wurde in zwei Theile getheilt, beide Theile bis zu anfangender Trübung mit Weingeist versetzt, der eine Theil weiter etwa mit ½ seines Volums Weingeist gefällt, wodurch weifse Flocken in reichlicher Menge sich zusammenballen, und nun diese gefällte Flüssigkeit mit dem ersteren Theile vermischt und stark geschüttelt. Hierauf wurde das Gemenge auf ein aufgespanntes wollenes Tuch gegossen, welches bald so durch ausgeschiedene Gallerte, die nun allen Schmutz eingehüllt hat, verstopft wird, dafs nichts mehr hindurchfliefst. Durch vorsichtiges Weiterrücken des ausgespannten Tuches, auf welches man die anfangs trübe

Digitized by Google

durchgelaufene Flüssigkeit zurückgiefst, brachten wir es leicht dahin, dafs wir eine schnell ablaufende Flüssigkeit von der Farbe und Klarheit des Hühnereiweifses erhielten, die durch Weingeist in blendend weifsen Flocken gefällt wird. Diese auf einem Haarsiebe gesammelt, trocknen zu einer fast farblosen, durchsichtigen Masse ein, die wir in keiner Hinsicht von der gewöhnlichen gekochten und getrockneten Stärke in ihrem chemischen Verhalten bis jetzt unterscheiden können. Fällt man dagegen den salzsauren Auszug unmittelbar mit Weingeist, und kocht man nach gehörigem Auswaschen mit wässerigem Weingeist die gefällte Masse, so kann man durch Filtriren eine Substanz abscheiden, die durch Jod nicht blau wird und die von **Mulder** angegebenen Eigenschaften der Flechtenstärke besitzt.

Da es unsere Absicht ist, die Untersuchungen über die Flechten so weit zur Vollständigkeit zu bringen, als unsere Kräfte reichen werden, so brechen wir auch die Mittheilungen über die Flechtenstärke vor der Hand ab, um in einer ferneren Arbeit über sämmtliche bereits dargestellte Stoffe, sowie auch über die unorganischen Bestandtheile dieser Flechte ein möglichst abgeschlossenes Ganze zu liefern.

Ueber die Siedepunkte einiger isomerer Verbindungen, und über Siedepunktsregelmäfsigkeiten überhaupt;

von *Hermann Kopp.*

Die Siedepunktsregelmäfsigkeiten, auf welche ich zuerst 1841 aufmerksam machte, sind in der letzteren Zeit nach sehr ver-

Digitized by Google

schiedenartigen Richtungen hin bearbeitet worden. Die Ansichten, die ich darüber geäufsert habe, sind von einigen angenommen, von einer Seite bestritten worden. Diese Ansichten stehen mit keiner Theorie in Zusammenhang; bietet sich gleich jetzt schon vieles dar, um den gefundenen Regelmafsigkeiten eine theoretische Erklärung unterzulegen, so scheint es mir doch im Allgemeinen noch zu früho dafür zu seyn; ich halte es für besser, damit noch zurückzuhalten, bis die Regelmäfsigkeiten, so weit sie empirisch erforscht werden können, umfassender und genauer erkannt sind.

Die Ansichten, welche ich mittheilte, sollten nur allgemeine Ausdrücke für die Beobachtungen seyn. Die Siedepunktsbeobachtungen, welche vorliegen, halte ich in gewissen Grenzen für ungenau; ich halte meine Ansichten für gerechtfertigt, wenn sie die Siedepunkte in einer Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ausdrücken, welche innerhalb der Unsicherheitsgrenze der letzteren liegt.

Meine Ansichten sind von Einer Seite bestritten worden, auf den Grund einer andern Meinung hin, die mit einer vorgefafsten Theorie zusammenhängt. Diese Hypothese ist, der Siedepunkt sey das hauptsächlichste Kennzeichen der rationellen Constitution (der näheren Bestandtheile) einer chemischen Verbindung; über den Werth derselben habe ich mich in Poggendorff's Annal. Bd. LXIII S. 283 ff. und Bd. LXV S. 89 ff. ausgesprochen.

Die Siedepunktsregelmäfsigkeiten, so weit ich sie zu erkennen im Stande bin, bieten dieser Hypothese keine Stütze. Von jener andern Seite ist behauptet worden, dafs die Siedepunktsregelmäfsigkeiten, die ich für wahr halte nicht existiren, sondern dafs andere statt haben; zur Unterstützung dieser Behauptung ist angeführt worden, dafs die Beobachtungen mit meinen Ansichten weniger in Uebereinstimmung stehen, als mit jenen entgegengesetzten Ansichten; es wurde mir der Vorwurf ge-

Digitized by Google

macht, ich setze die Unsicherheitsgrenze der Beobachtungen zu grofs *).

Die Unsicherheitsgrenze der hier zu berücksichtigenden Beobachtungen ist in vielen Fällen defshalb schwer zu ermitteln, weil für die meisten Körper nur Eine Siedepunktsbeobachtung vorliegt. Ich glaube nicht, dafs man die Unsicherheitsgrenze der Beobachtungen darnach bemessen darf, wie genau ein allgemeiner Ausdruck die Beobachtungen wiedergiebt, so lange die Zulässigkeit des allgemeinen Ausdrucks selbst erst noch zu beweisen ist. Meine Ansicht über die Unsicherheitsgrenze von Siedepunktsangaben gründet sich zunächst auf die Vergleichung

---

*) In den Arbeiten, wo ich meine Ansichten über Siedepunktsregelmäfsigkeiten entwickelte, habe ich stets neben die Siedepunkte, welche der von mir für wahr gehaltenen Gesetzmäfsigkeit genau entsprechen (neben die berechneten Siedepunkte) die unmittelbaren Angaben der Beobachter gesetzt (aufser in Einem Aufsatz in Erdmann und Marchand's Journal Bd. XXXIV S. 1 ff., wo nur eine kurze Uebersicht dieser Arbeiten zu geben war, und wo ich auf die Originalabhandlungen verwies). Ich habe sogar, wenn mehrere Beobachtungen vorlagen, oft nicht diejenige zur Vergleichung beigesetzt, welche der für wahr gehaltenen Gesetzmäfsigkeit am besten entspricht; (so berechnete ich z. B. für den Siedepunkt des ameisensauren Aethyloxyds 55°; ich führte zur Vergleichung Liebig's Beobachtung 53°, und nicht Döbereiner's Beobachtung 56° an; ich konnte mir freilich auch nicht denken, dafs jemand jene berechnete Zahl als durch Liebig's Beobachtung widerlegt ansehen würde). Von diesem Verfahren wird in einem Aufsatz in Poggendorff's Annal. Bd 64 S. 398 gesagt, es *erkünstele* eine Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und den Beobachtungen dadurch, dafs die letzteren für ungenau ausgegeben werden. Der Verfasser dieses Aufsatzes scheint sich in neuerer Zeit in Nachahmungen zu gefallen, und da ihm Erkünstelung einer Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung (z. B. mittelst Aufstellung von Ansichten, nach denen man jede beliebige Zahl herausrechnen konnte) mehrfach nachgewiesen worden ist, mag er Lust haben, das Wort Erkünstelung auch einmal zu brauchen, in Bezug auf einen andern. Im vorliegenden Falle geschah diefs sehr am unrechten Ort.

Digitized by Google

verschiedener, an sich gleich zuverlässiger, Angaben für *dieselbe* Substanz.

Gay-Lussac und Dumas sind gute Beobachter; der Alkohol ist wohl einer der Körper, deren Siedpunkte am genauesten bekannt sind. Gay-Lussac beobachtete dafür den Siedepunkt 78°,41 bei 760mm Barometerstand, Dumas und Boullay 76° bei 745mm Barometerstand. Diese Differenz kann nicht in der Verschiedenheit des Barometerstandes begründet seyn, denn ein Unterschied von 15mm im Luftdruck verändert bei dem Alkohol, nach Schmidt's Versuchen, den Siedepunkt nur etwa um 0°,5. Bei den Siedepunktsuntersuchungen wird übrigens überhaupt der Einflufs, welchen die Verschiedenheit des Luftdrucks auf den Siedepunkt ausübt, noch nicht berücksichtigt, und diese Vernachlässigung gehört mit zu dem, was wir Unsicherheitsgränze der Beobachtungen zu nennen haben.

Für den reinen Holzgeist beobachteten Dumas und Peligot den Siedepunkt 66°,5 bei 761mm Barometerstand, Kane den Siedepunkt 60° bei 774mm Barometerstand.

Den Siedepunkt des Essigsäurehydrats giebt Mitscherlich zu 114°, Liebig und Dumas zu 120° an.

Für den Essigäther beobachtete Thénard den Siedepunkt 71° für 750mm Barometerstand; Dumas und Boullay den Siedepunkt 74° bei 760mm Barometerstand.

Das Alles sind Körper, die bei den Siedepunktsuntersuchungen Ausgangspunkte sind; sie gehören zu den in jeder Beziehung am besten bekannten unter den Verbindungen, welche hier zur Sprache kommen. Vergleicht man die Angaben für Körper, die bei höheren Temperaturen sieden, so sind die Differenzen der Beobachter noch bedeutender. So beobachteten für den Korksäureäther Boussingault 230° und Laurent 260°; für das Anilin Fritzsche 228° und Hofmann 182°.

Es giebt auch Siedepunktsbeobachtungen für dieselben Substanzen, welche übereinstimmen, aber deren sind äufserst wenige

Ich bin weit entfernt, die Differenzen in den Beobachtungen, welche für einige der eben erwähnten Körper statt haben, als den Mafsstab der Unsicherheitsgrenze der Siedepunktsangaben im Allgemeinen zu betrachten, aber ob man nach dem Vorstehenden berechtigt ist, jede vollkommen vereinzelte Angabe für einen Siedepunkt als in der Regel auf 1 bis 2° diesen genau gebend zu betrachten*), ist eine Frage, auf welche alle Unparteiischen wohl dieselbe Antwort geben.

Ich habe versucht, einen allgemeinen Ausdruck für die Siedepunkte vergleichbarer Körper zu geben, von dessen Resultaten die Beobachtungen bis zu einer gewissen Grenze abweichen können (eben so gut, als sie unter sich in gewissen Grenzen differiren), ohne dafs daraus, meiner Meinung nach, folgt, dafs die Form jenes allgemeinen Ausdrucks unrichtig sey. Von einer andern Seite (Poggend. Bd. LXIV S. 398) ist dagegen eingewendet worden, dazu sey es jetzt zu früh; man müsse alle

*) In einem Aufsatze in Poggendorff's Annal. Bd. LXIV S. 397, — wo meiner Betrachtungsweise entgegengehalten wird, dafs ihre Resultate zu stark von den Beobachtungen differiren sollen, — werden sogar, einer früheren bestimmten Erinnerung von mir (Poggend. Annal. Bd. LXIII S. 303) ungeachtet, ungefähre Siedepunktsangaben für genaue gehalten. Pelouze und Gélis sagen von dem Buttersäurehydrat, es siede *gegen* 164° (meine Rechnung giebt 156°), von dem buttersauren Methyloxyd, es siede *gegen* 102° (meine Rechnung giebt 93°). In dem erwähnten Aufsatze wird behauptet, der Siedepunkt des Buttersäurehydrats sey beobachtet zu 164° u. s. f. — In demselben Aufsatze, S. 390, wird mir zum Vorwurf gemacht, dafs ich selbst bei niedrigen Temperaturen Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung von 5 bis 10° gar nicht unzulässig finde. Solche Differenzen finden sich in meinen Arbeiten für solche Temperaturen doch wohl nur selten; vorkommen können sie eben so gut, als ja auch Angaben zuverlässiger Beob[illegible] ziemlich niedrig siedende Körper um 5° und mehr von einander abweichen. Auffallend ist aber, dafs der Verfasser desselben Aufsatzes für den Siedepunkt des buttersauren Aethyloxyds (Poggend. Annal. Bd. LXIV S. 98 u. 100) 116° annimmt, während Lerch ihn zu 110°, Pelouze und Gélis gegen 110° hin, angeben. Meine Rechnung giebt hier 112°.

Beobachtungen, wie sie jetzt vorliegen, für richtig halten; wären sie es, so würde man durch sie einen richtigen Weg geführt; wo nicht, freilich nicht. Das letztere ist denn auch eingetroffen (es hätte auch eintreffen können, wenn die Beobachtungen alle richtig wären, denn auch aus richtigen Beobachtungen lassen sich falsche Schlüsse ziehen). Leider ist nicht gesagt worden, wie man es halten soll, wenn von zwei gleich guten Beobachtern *nicht* übereinstimmende Angaben für dieselbe Substanz vorliegen; der Urheber jener Einwendung scheint keinen Geschmack mehr an der Erklärung zu haben, die er früher in einem ganz ähnlichen Falle (bei Untersuchung der specifischen Gewichte) bereitwillig und mit Zuversicht gab: man habe alsdann nicht denselben Körper, sondern isomere Modificationen untersucht. Jene Einwendung beruht übrigens auf der bequemen Ansicht, es sey nicht nöthig, nach einem Urtheil über die Unsicherheitsgrenze und über die Ursache der Unsicherheit von Siedepunktsbeobachtungen zu streben. Zu einem solchen Urtheil kann man zum Theil durch die Vergleichung der Angaben verschiedener Beobachter für dieselbe Substanz gelangen, zum Theil durch Berücksichtigung dessen, was bei dem Sieden oft eintritt und auf die Siedetemperatur Einflufs hat.

Alles diefs ist auf Einer Seite, von wo mir Einwendungen gemacht worden sind, vernachlässigt geblieben. Man hat behauptet, bei gut untersuchten Substanzen, wo Analyse und Dampfdichte in Uebereinstimmung stehen und der Siedepunkt als constant beobachtet wurde (bei wieviel Angaben ist diefs ausdrücklich hervorgehoben?) sey dieser, selbst für sehr hohe Temperaturen, nur sehr selten als auf höchstens 2 bis 3° unsicher anzunehmen.

Man hat bisher bei dem Bestimmen des Siedepunkts einer Flüssigkeit nicht darauf geachtet, welches Gefäfs man anwendete, oder was vorher in dem Gefäfs enthalten gewesen war, worin man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzte. Bekannt ist aus frü-

Digitized by Google

heren Versuchen, dafs Wasser in einem Metallgefäfs um mehr als 1° niedriger siedet, als in einem Glasgefäfs. Marcet's schöne Untersuchungen (Poggend. Bd. LVII S. 218 ff.) haben gezeigt, dafs in einem Glasgefäfs, welches Schwefelsäure enthalten hatte, aber durch Auswaschen davon vollkommen befreit war, Wasser einen bis 6° zu hohen Siedepunkt zeigt (bis zu 106°), und nach seiner Angabe scheint ein solcher künstlich erhöhter Kochpunkt bei unveränderter Wärmezuleitung sich einige Zeit fast constant (bis auf einige Zehntel Grade) halten zu können. Bei Alkohol trat eine ähnliche Erhöhung des Siedepunkts ein; nicht nur Schwefelsäure, sondern auch Kalilösung gaben dem Glas die Eigenschaft, dafs darin erhitzte Flüssigkeiten einen um mehrere Grade höheren Siedepunkt zeigten, als ihr normaler ist. Es zeigt diefs, dafs die obige so allgemeine Behauptung über die Genauigkeit der Siedepunktsbeobachtungen eine ungegründete ist.

Man könnte hier die Frage aufwerfen: wenn wir Siedepunktsregelmäfsigkeiten untersuchen wollen, was ist dann als der Siedepunkt zu betrachten? Eine und dieselbe Flüssigkeit kocht unter verschiedenen Umständen bei verschiedenen Temperaturen, auch wenn der Luftdruck derselbe ist; welches ist die, wofür eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung nachzuweisen ist? Als diese Temperatur, als normaler Siedepunkt, ist offenbar nur die aufzufassen, wo die Spannkraft der Dämpfe der Flüssigkeit dem herrschenden Luftdruck gleich ist. Bei Beobachtungen des Siedepunkts auf die gewöhnliche Art erhält man aber leicht einen zu hohen, einen abnormen Siedepunkt.

Das Eintreten eines abnormen Siedepunkts kann begünstigt werden durch eine besondere Disposition des Gefäfses. Bekannt ist, dafs unter einer gröfseren Zahl von Glaskolben sich oft einige finden, in welchen das Wasser beim Kochen *stöfst*, während es in andern ruhig siedet. Das Stofsen einer Flüssigkeit zeigt aber stets an, dafs sie abnorm siedet; beobachtet man ein hineinge-

Digitized by Google

tauchtes Thermometer, so sieht man meist, dafs die Flüssigkeit sich immer mehrere Grade über ihren wahren Siedepunkt erhitzt, ohne Dampfbildung oder nur von der Oberfläche aus siedend; wenn plötzlich eine reichliche Dampfentwickelung, von dem Boden und den Wandungen des Gefäfses aus, eintritt, so sinkt das Thermometer dabei augenblicklich. Meist verursacht jede Erschütterung einer bis zum stofsweisen Kochen erhitzten Flüssigkeit plötzliche Dampfbildung, und gleichzeitiges Fallen des Thermometers; dieses steigt dann wieder, bis ein neues Stofsen erfolgt. Die ganze Menge des innerhalb einer gewissen Zeit sich bildenden Dampfs ist indefs bei einer stofsweise kochenden Flüssigkeit, selbst bei stärkerer Erwärmung, ohne Vergleich geringer als bei ruhigem, normalem Sieden; die Destillation einer stofsweise kochenden Flüssigkeit geht sehr langsam von Statten.

Nicht nur das Gefäfs kann auf das Eintreten eines abnormen Siedepunktes influiren, sondern dieses kann auch von der Natur der Flüssigkeit selbst abhängen. Mehrere Flüssigkeiten kochen für sich in jeder Art von Glasgefäfsen erhitzt, nur stofsweise; bekannt sind in dieser Beziehung das Schwefelsäurehydrat, der Holzgeist u. a. Man kann den abnormen Kochpunkt dem normalen näher rücken und das Stofsen vermindern, indem man eckige Körper (nach Magnus, Poggend. Bd. LXI S. 248 ff., solche, an welche die Flüssigkeit weniger stark anhaftet als die Theilchen der Flüssigkeit unter sich) in die Flüssigkeit giebt, Glasstücke z. B., Platin, Eisenfeile u. a.; oder solche, welche stets eine Erschütterung in derselben veranlassen. Besonders wirksam zeigt sich in letzterer Beziehung, wo sie anwendbar ist, die schon früher zu diesem Behuf empfohlene Kohle; mit Platindraht umwunden, so dafs sie auf dem Boden des Gefäfses liegt, entwickelt sie in der erhitzten Flüssigkeit stets Luftblasen, bringt sie durch diese in Bewegung und vermindert das Stofsen.

Digitized by Google

Alle diese Mittel helfen bei den verschiedenen stofsweise kochenden Flüssigkeiten in sehr verschiedenem Grade. Das Platin hilft bei mehreren nur so lange, als es die Flüssigkeit mit einer vollkommen metallischen Oberfläche berührt. Ich werde unten bei Gelegenheit des essigsauren Methyloxyds Beobachtungen mittheilen, welche zeigen, wie weit der abnorme Siedepunkt von dem normalen selbst bei Gegenwart von Platin abstehen kann.

Alle diese Vorsichtsmafsregeln, um einen normalen Siedepunkt zu erhalten, sind bisher bei den Siedepunktsbeobachtungen für chemische Verbindungen fast immer vernachlässigt worden. Die Siedepunktsangaben, welche jetzt vorliegen, sind oft noch in anderer Beziehung fehlerhaft. Viele sind aus der Beobachtung der Temperatur abgeleitet, wo eine Flüssigkeit bei dem Rectificiren übergeht. Die Temperatur, wobei diefs Statt findet, ist aber meist, selbst wenn nur eine geringe Beimengung einer andern Substanz noch zu trennen war, von dem Siedepunkt des Destillats nun mehrere Grade verschieden. Die Siedepunktsbestimmung an reinen Körpern wird meist in der Weise ausgeführt, dafs man diese mit hineingetauchtem Thermometer erhitzt, bis das letztere constant zu seyn scheint, aber diese Beobachtung wird meist nicht lange genug fortgesetzt, weil sonst viel von dem Körper weggeht.

Das Eintreten eines abnormen Siedepunkts kommt gewifs häufiger vor, als es in den bis jetzt vorliegenden Angaben ausdrücklich erwähnt ist. Fast immer wurde der Siedepunkt in Glasgefäfsen ohne weitere Vorsichtsmafsregel genommen; fast nie findet man angegeben, dafs Platindrath oder etwas Aehnliches in die Flüssigkeit gegeben wurde, um das Eintreten eines abnormen Siedepunkts zu vermeiden. Die Mittel, den Siedepunkt genau und sicher zu bestimmen, müssen erst noch untersucht werden. Die Untersuchungen über die Gesetzmafsigkeit in den Siedepunkten müssen diejenigen Angaben andeuten, welche

Digitized by Google

wahrscheinlich zu berichtigen sind; das liegt in ihrer Aufgabe, nicht aber, sich mit jeder jetzt vorliegenden Angabe in Einklang zu setzen.

Die Untersuchungen über die Siedepunkte und die verschiedenen empirischen Angaben über diese Eigenschaft stehen jetzt noch in demselben Verhältnifs zu einander, in welchem im Anfang der stöchiometrischen Untersuchungen diese zu den damaligen empirischen Angaben über die Zusammensetzung standen. Wie jetzt Siedepunktsangaben vorliegen, die lediglich aus Beobachtungen bei Rectificationen entnommen sind, so lagen damals Angaben über die Zusammensetzung natürlich vorkommender Verbindungen vor, die z. B. daraus entnommen waren, wieviel Metall ein Erz, bei der metallurgischen Bearbeitung im Grofsen, ausgiebt. Was hätten die stöchiometrischen Untersuchungen geleistet, wenn sie im Anfang dieses Jahrhunderts als Aufgabe angesehen hätten, sich mit allen damals vorliegenden Angaben über die Zusammensetzung chemischer Verbindungen in Uebereinstimmung zu setzen? Man beging damals nicht diesen Fehler, der jetzt bei gewissen Untersuchungen über den Siedepunkt begangen wird; die Folge davon war, dafs man die Zusammensetzung richtiger ermitteln lernte, und dafs die allgemeinen Ausdrücke über die Zusammensetzung selbst solid berichtigt wurden. Man kam damals nicht auf die Idee, das Atomgewicht des Kalks sey in einigen Verbindungen 330 oder 340, in andern 360 oder 370, obgleich sich mit diesen Annahmen die Zusammensetzung vieler Kalkverbindungen übereinstimmender mit den damals vorliegenden Analysen hätte berechnen lassen, als mit der, das Atomgewicht des Kalks sey stets dasselbe. Zur Unterstützung jener unrichtigen Annahme hätte sich vielleicht auch anführen lassen, dafs gewisse frühere Analysen des Kalkspaths und des Arragonits anzudeuten schienen, der Kalk sey in dem einen dieser Körper mit einem andern Atomgewicht enthalten,

als in dem andern; das wäre eine Erklärung für diejenigen gewesen, welche die vorgefaſste Meinung nicht aufgeben konnten, mit gleicher Zusammensetzung nach Gewicht sey Ungleichheit in den physikalischen Eigenschaften unverträglich.

Ueber den Werth solcher Ideen kann jetzt kein Zweifel mehr seyn. Aber um Nichts besser sind die Ideen, welche in letzter Zeit von Einer Seite her über die Abhängigkeit des Siedepunkts von der Zusammensetzung aufgestellt worden sind.

Ich fand, daſs analoge Körper, welche in ihrer empirischen atomistischen Formel um $x . (C_2\ H_2)$ verschieden sind, in ihren Siedepunkten um $x . 19^0$ (diese letztere Zahl als eine approximative gegeben) differiren. Statt dessen nahm man von einer andern Seite her an, der Zusammensetzungsdifferenz $C_2\ H_2$ entspreche in diesen Fällen manchmal eine Siedepunktsdifferenz von 16 oder 17°, manchmal eine von 21°. Zur Unterstützung dieser Annahmen wird angeführt, daſs sie den jetzt vorliegenden Beobachtungen besser entsprechen. Diese Annahmen stehen in Zusammenhang mit einer vorgefaſsten Meinung, der Siedepunkt sey das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittelung der Componenten der chemischen Verbindungen (das heiſst doch nicht anders, als der näheren Bestandtheile oder der rationellen Constitution), und damit hängt wieder die Meinung zusammen, ganz analoge Substanzen von gleicher empirischer, aber verschiedener rationeller Constitution (von verschiedenen chemischen Eigenschaften) können nicht gleichen Siedepunkt haben. Diesen letzteren Punkt muſs ich, so vieles auch schon darüber deliberirt worden ist, hier nochmals etwas genauer betrachten, denn mit seiner Erledigung erledigt sich vieles von selbst.

Ich habe in den Ann. der Chem. und Pharm. Bd. L S. 132 folgende Tabelle mitgetheilt:

Digitized by Google

Substanz	Formel	Siedepunkt beobachtet	Siedepunkt berechnet
Ameisens. Methyloxyd	$C_4 H_4 O_4$	Dumas u. Péligot 36 — 38	36
Aethylexyd	$C_4 H_4 O_4 + 1 . (C_2 H_4)$	Liebig 53	55 = 36 + 1 . 19
Essigs. Methyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 1 . (C_2 H_4)$	Dumas und Péligot 58	55 = 36 + 1 . 19
Aethyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 2 . (C_2 H_4)$	Dumas u. Boullay 74	74 = 36 + 2 . 19
Butters. Methyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 3 . (C_2 H_4)$	Pelouze 102	93 = 36 + 3 . 19
Aethyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 4 . (C_2 H_4)$	— 110	112 = 36 + 4 . 19
Valerians. Aethyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 5 . (C_2 H_4)$	Otto 133	131 = 36 + 5 . 19
Essigs. Amyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 5 . (C_2 H_4)$	Cahours 125	131 = 36 + 5 . 19

als Beweis für meine Ansicht, dafs zwei Glieder dieser Reihe von analogen Körpern, welche sich in der empirischen atomistischen Formel um x . $(C_2 H_2)$ unterscheiden, in den Siedepunkten um x . 19° differiren. Nach der letztern Ansicht ist die Rechnung in der letzten Columne geführt.

Wenn zu der Formel des ameisensauren Methyloxyds 2 . $(C_2 H_2)$ hinzutritt, so entsteht die Forme. des essigsauren Aethyloxyds, und nach den Beobachtungen ist die Siedepunktsdifferenz zwischen beiden 2 . 19°. Wenn zu der Formel des ameisensauren Aethyloxyds 3 . $(C_2 H_2)$ hinzutritt, so entsteht die Formel des buttersauren Actnyloxyds, und die Siedepunktsdifferenz ist nach den Beobachtungen 3 . 19°. Wenn zu der Formel des ameisensauren Methyloxyds 5 . $(C_2 H_2)$ hinzutritt, so entsteht die Formel des valeriansauren Aethyloxyds, und die Siedepunktsdifferenz ist nach den Beobachtungen 5 . 19°,4.

Wenn zu der Formel des ameisensauren Methyloxyds $C_2 H_2$ hinzutritt, so entsteht die gemeinsame Formel

für essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd, und nach dem Vorhergehenden glaubte ich schliefsen zu müssen, dafs diese beiden Aetherarten um 19° höher sieden, als das ameisensaure Methyloxyd, d. h. dafs sie denselben Siedepunkt haben. Dieser Schlufs wurde dadurch gerechtfertigt, dafs Döbereiner für das ameisensaure Aethyloxyd den Siedepunkt 56° beobachtet hat, welcher mit Dumas und Péligot's Angabe 58° für das essigsaure Methyloxyd fast übereinstimmt; angeführt habe ich schon früher (Poggend. Bd. LXV S. 98), dafs die competentesten Autoritäten selbst der Meinung sind, die Siedepunkte seyen gleich.

In ähnlicher Weise glaubte ich schliefsen zu müssen, die Siedepunkte des essigsauren Amyloxyds und des valeriansauren Aethyloxyds seyen gleich.

Diese Schlufsfolgerungen wurden von Einer Seite hartnäckig bestritten; mit der Ansicht, dafs diese isomeren analogen Körper wesentlich verschiedene Siedepunkte haben sollen, wurden Schlüsse verknüpft, welche zwar die Irrigkeit der vorgefafsten Idee, der Siedepunkt sey das wesentlichste Kennzeichen der rationellen Constitution, offenbar an den Tag legten, die aber mit einem grofsen Aufwand von Arbeiten hingestellt wurden. Um zu wissen, in wiefern meine Ansichten oder die entgegengesetzten die irrigen sind, untersuchte ich einige solcher Substanzen, für die nach meinen eben angeführten Schlufsfolgerungen gleiche Siedepunkte zu erwarten sind, und die nach der entgegengesetzten Ansicht wesentlich verschiedene Siedepunkte haben sollen. Die von mir untersuchten Verbindungen sind ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd, ameisensaures Amyloxyd und valeriansaures Methyloxyd, essigsaures Amyloxyd und valeriansaures Aethyloxyd.

Für die meisten dieser Körper liegen schon Angaben vor, aber von verschiedenen Beobachtern, an verschiedenen Thermometern entnommen, und wo die Umstände, welche wir oben

Digitized by Google

als den Siedepunkt afficirend anführten, vielleicht in ungleichem Grade Statt hatten.

Ich nahm die Siedepunkte dieser Körper in gleichen Gefäfsen, mit demselben Thermometer; in der Flüssigkeit befand sich jedesmal reiner Platindraht, um das abnorme Kochen möglichst zu vermeiden. Es gelang diefs nicht bei allen untersuchten Substanzen. Das Statthaben eines abnormen Siedepunkts läfst sich oft leicht erkennen, an dem stofsweifsen Kochen der Flüssigkeit, an der Unruhe des Thermometers, wo das Ende des Quecksilberfadens immer in einer stärker oscillirenden oder zitternden Bewegung ist. Doch kann sich manchmal das Thermometer längere Zeit fast constant mehrere Grade über dem wahren Siedepunkt erhalten. — Ich setzte die Siedepunktsbeobachtung sehr lange fort. Die Flüssigkeit befand sich bei diesen Versuchen in einem Glasgefäfs, in welchem das Thermometer stets bis zu demselben Theilstrich eingeschlossen war; das Glasgefäfs war oben mit einem Kork verschlossen, in welchem das Thermometer steckte, und noch eine Röhre, welche durch einen Liebig'schen Kühlapparat hindurchging. Das Thermometer wurde während des Siedens beobachtet, bis etwa ⁴/₅ der ganzen angewandten Menge weggedampft waren. Das Thermometer war ein Collardeau'sches; wo Zehntelgrade in dem Folgenden angegeben sind, wurden diese nur geschätzt, was mit Sicherheit geschah. Reines Wasser, in der Quantität angewandt, wie sie mir von den andern Flüssigkeiten zu Gebote stand, siedete in diesem Apparat, mit reinem Platindraht erhitzt, constant bei genau 100° (Barometerstand 332''',0). Die Versuche mit den erwähnten Körpern wurden immer alsbald angestellt, wenn ich sie rein erhalten hatte, weil sie im Allgemeinen sich leicht verändern.

Ich halte die Bestimmung des Siedepunkts auf diese Weise für diejenige, welche Chemiker am zweckmäfsigsten anwenden.

Digitized by Google

Kocht die Flüssigkeit ruhig vom Platin aus, zittert das Ende des Quecksilberfadens in dem Thermometer nicht, so kann man die Beobachtung wohl als den wahren Siedepunkt befriedigend genau gebend ansehen. Die Temperatur des Dampfes zu bestimmen, welcher aus der siedenden Flüssigkeit aufsteigt, halte ich für weniger zuverlässig bei Berücksichtigung der Quantitäten Flüssigkeit, die oft nur zu Gebote stehen; so richtige Resultate dieses Verfahren unter anderen Umständen giebt. Bei Flüssigkeiten, die einen abnormen Siedepunkt haben, wäre dasselbe vorzüglich. um den wahren Siedepunkt zu geben; mufs man indefs das Thermometer nahe über die Oberfläche der heifsen Flüssigkeit halten und hat diese z. B. eine um 6° höhere Temperatur als der normale Siedepunkt ist, befindet sich aufserdem das Thermometer in der Nähe der Wandungen des Gefäfses, die noch heifser seyn können, so kann wohl in solchen Fällen das Thermometer eine andere Temperatur anzeigen, als die ist, mit welcher die Dämpfe sich aus der siedenden Flüssigkeit entwickeln. — Wichtig ist es jedenfalls, dafs bei Siedepunktsbestimmungen angegeben werde, wie der Versuch gemacht wurde, ob die Flüssigkeit ruhig kochte und ob von Platin aus, und wie lang die Beobachtung fortgesetzt wurde (wie viel Flüssigkeit während des Versuches verdampfte).

Ameisensaures Aethyloxyd wurde durch Destillation von 4 Gewichtstheilen entwässerten ameisensauren Natrons, 5½ Schwefelsäurehydrat und 3½ Weingeist von 88 pC. bereitet; das Destillat wurde durch Schütteln mit Kalkmilch und durch wiederholte Digestion mit Chlorcalcium gereinigt.

Die von dem zuletzt angewandten Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam, mit reinem Platindrath in Berührung, bei 55° in's Kochen; der Siedepunkt stieg noch etwas, blieb dann ziemlich constant, und stieg dann später wieder langsam bis 56°,2.

Digitized by Google

Das Destillat hatte das specifische Gewicht 0,9188 bei 17° *).
Liebig beobachtete das specifische Gewicht des Ameisensäureäthers bei mittlerer Temperatur zu 0,912.

Bei der Analyse gaben mir 0,321 Substanz 0,563 Kohlensäure und 0,2405 Wasser; 0,444 Substanz 0,784 Kohlensäure und 0,332 Wasser

	berechnet	gefunden	
6 Aeq Kohlenstoff	48,65 —	47,83 —	48,16
6 „ Wasserstoff	8,11 —	8,33 —	8,31
4 „ Sauerstoff	43,24 —	43,84 —	43,53

Das ameisensaure Aethyloxyd kochte, mit reinem Platindrath erhitzt, ganz constant und ruhig vom Platindrath aus bei 55°,3 (Barometerstand 332''',5 = 750mm). Liebig beobachtete den Siedepunkt 53°,4 bei 761mm, Döbereiner 56° bei 750mm Barometerstand; den letzteren Siedepunkt giebt auch Mitscherlich dafür an.

Essigsaures Methyloxyd stellte ich durch Destillation von 3 Theilen Methyloxydhydrat, 5 Schwefelsäurehydrat und 14½ entwässerten Bleizucker dar. Das Destillat wurde mit Kalkmilch und Chlorcalcium gereinigt.

Die von der letzten Digestion mit Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit wurde rectificirt; sie kochte zuerst, vom Platindraht aus, der sich darin befand, annähernd constant bei 56°,8, und trübte sich dabei sehr schwach. Die Destillation wurde unterbrochen; nach eingetretener Abkühlung wurde wieder erhitzt, und das Sieden trat jetzt bei 60 ein, aber ohne dafs die Dampfblasen sich vom Platin aus entwickelt hätten. Diefs trat plötzlich ein, als der Apparat erschüttert wurde, und in demselben

*) Die hier mitgetheilten Angaben über das specifische Gewicht beziehen sich immer auf Wasser von der Temperatur, welche bei jeder Angabe genannt ist, als Einheit.

Augenblick fiel das Thermometer auf 58° und erhielt sich hier einige Zeit constant. Doch ging das Kochen stofsweise vor sich, und bald entwickelte sich von dem Platin aus keine Dampfblase mehr, sondern nur von dem Glase und dem oberen Theil der Flüssigkeit aus; das Thermometer stieg bis 62°; eine neue Erschütterung bewirkte wieder, dafs das Kochen vom Platin ausging, wobei das Thermometer sogleich wieder fiel und 58°,5 zeigte. Dann stieg das Thermometer, während das Sieden fortwährend vom Platin ausging, sehr langsam bis 61°, wo von der ganzen angewandten Menge Flüssigkeit über $^4/_5$ abdestillirt waren. Der Rückstand war trübe.

Das Destillat zeigte, mit reinem Platindraht erhitzt, den Siedepunkt 56° lange constant; später stieg er langsam und war, als fast alles abdestillirt war, 57°. Das Sieden ging hierbei stets vom Platin aus, doch zeigte das Ende des Quecksilberfadens im Thermometer eine zitternde Bewegung.

Die bei dieser neuen Rectification zuerst übergegangene Hälfte des Destillats hatte das specifische Gewicht 0,9085 bei 21°. Dumas und Péligot gaben für das essigsaure Methyloxyd das specifische Gewicht zu ungefähr 0,919 bei 22° an.

0,4445 dieser Flüssigkeit gaben bei der Analyse 0,795 Kohlensäure und 0,342 Wasser.

	berechnet		gefunden
6 Aeq. Kohlenstoff	48,65	—	48,78
6 » Wasserstoff	8,11	—	8,54
4 » Sauerstoff	43,24	—	42,68

Diese Flüssigkeit kochte, bei 335''',5 = 757mm Barometerstand, constant und ruhig vom Platin aus bei 55°,7. Dumas und Péligot beobachteten den Siedepunkt 58° bei 762mm Barometerstand.

Die eben erwähnte Beobachtung, dafs in einer Flüssigkeit, die etwas aufgelöst enthält, das Platin, welches das Eintreten

Digitized by Google

eines abnormen Siedepunkts verhindern kann, unwirksam wird, wenn man das Sieden unterbricht und die Flüssigkeit abkühlen läfst, habe ich oft gemacht. In dem vorliegenden Falle hielt das essigsaure Methyloxyd die Verbindung von Holzgeist mit Chlorcalcium aufgelöst; diese setzte sich bei dem Abkühlen auf das Platin ab; obgleich in so geringer Menge, dafs das metallische Ansehen des Platins kaum verändert war, machte sie es unfähig, bei der folgenden Erwärmung die Dampfentwickelung zu begünstigen, bis eine Erschütterung mit starker Dampfentwickelung einen Theil der metallischen Oberfläche frei werden liefs. Der abnorme Siedepunkt kann in einem solchen Falle, bei Gegenwart von unwirksam gemachtem Platin, vier Grade und mehr über dem normalen liegen. Ich wollte mit unreinem (xylit- und mesithaltigem) Holzgeist essigsaures Methyloxyd darstellen (die Befreiung dieses Aethers von jenen Verunreinigungen gelingt nicht wohl; ich erhielt in mehreren Operationen Flüssigkeiten von 55°,5 bis 55°,9 Siedepunkt, und 0,901 bei 20° bis 0,917 bei 17° specifischem Gewicht, welche 50,2 bis 49,3 pC. Kohlenstoff und 8,8 bis 8,6 pC. Wasserstoff enthielten; es geht hieraus hervor, dafs ein kleiner Gehalt an jenen Verunreinigungen den Siedepunkt des essigsauren Methyloxyds nicht erheblich verändert). Bei der Rectification solcher Flüssigkeiten, die mit Chlorcalcium in Berührung gestanden hatten, beobachtete ich einmal, dafs das Sieden vom Platin aus zuerst sehr constant bei 57° Statt hatte; allmälig stieg der Siedepunkt auf 58°. Die Destillation wurde nun unterbrochen und das Siedegefäfs abgekühlt. Bei neuem Erwärmen stieg das Thermometer bis auf 63°, ohne dafs Sieden eintrat; diefs geschah plötzlich und mit heftiger Dampfentwickelung, wobei der ganze Apparat erschüttert wurde; die Dampfblasen entwickelten sich jetzt vom Platin aus und das Thermometer stand nun wieder längere Zeit auf 58°.

Ameisensaures Amyloxyd stellte ich durch Destillation von

Digitized by Google

6 Gewichtstheilen wasserfreien ameisensauren Natrons, 6 Schwefelsäurehydrat und 7 Amyloxydhydrat dar. Das Destillat enthält als obere Schicht das ameisensaure Amyloxyd, welches noch in gröfserer Menge sich auf Zusatz von Wasser ausscheidet. Es wurde durch Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und mit Wasser, und durch Digestion mit Chlorcalcium gereinigt, und dann rectificirt. Es kam bei der Rectification bei 116°, vom Platindraht aus, zum Sieden; dieser Siedepunkt hielt sich längere Zeit nahe constant, zuletzt stieg er, und als alles bis auf 1/6 etwa abdestillirt war, zeigte das Thermometer 125°. Der Rückstand war trübe.

Das Destillat ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem Geruch nach reifen Früchten, wenig in Wasser löslich; in lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt, wird es schnell sauer. Das specifische Gewicht fand ich 0,8743 bei 21°.

0,456 gaben bei der Analyse 1,030 Kohlensäure und 0,431 Wasser.

	berechnet		gefunden
12 Aeq. Kohlenstoff	62,07	—	61,60
12 „ Wasserstoff	10,34	—	10,50
4 „ Sauerstoff	27,59	—	27,90

Die Flüssigkeit, mit reinem Platindraht erhitzt, kam bei 121° in ein stark stofsendes Kochen. Die Dampfblasen gingen zum Theil vom Platin aus; das Thermometer zeigte nie constant dieselbe Temperatur. Bei unveränderter Wärmezuleitung stand es bei stärkerer Dampfentwickelung bald auf 116°, bald höher; um so niedriger, je mehr Dampf sich im Augenblick entwickelte.

Es wurde frisch gereinigter Platindraht hineingethan, ohne dafs dieses das stofsende Kochen abwendete. Die Flüssigkeit siedete jetzt bei 116° lebhaft, aber nur vom Glase aus; das Thermometer stieg bald, manchmal selbst bis 122°, um bei jeder

Digitized by Google

Erschütterung des Apparats, wo ein Stofsen mit plötzlicher starker Dampfbildung Statt hatte, gegen 116° hin zu fallen. Der Barometerstand war bei diesen Versuchen 331''',6.

Ich versuchte dem abnormen Kochen dieser Flüssigkeit durch Zusatz von Eisenfeile zu entgehen; es bewirkte diese im Anfang, dafs das Stofsen in kürzeren Zwischenräumen und minder heftig eintrat, ohne es jedoch aufzuheben. Das Thermometer stand anfangs auf 117°,5 bis 117°,7, dann sank es bei unveränderter Wärmezuleitung auf 116°, dann stieg es wieder bis 117°,7; stets schwankend. Bald wurden die Zwischenräume zwischen den einzelnen Stöfsen länger, und da erreichte auch das Thermometer einen höhern Stand, bis wieder eine plötzliche Dampfentwickelung eintrat; es stand jetzt vor jedem Stofs auf 118° bis 119°, um während des Stofses auf 117° herabzusinken. Mit der Zunahme der Dauer der Intervalle zwischen den plötzlichen Dampfentwicklungen wurde das Stofsen heftiger, so dafs es den ganzen Destillationsapparat erschütterte, und dafs dabei oft die ganze Menge Flüssigkeit in dem Siedegefäfs nach dem oberen Theil desselben hingeworfen wurde. Zuletzt stand das Thermometer vor dem Eintritt eines Stofses, wenn dieser sehr lange hatte auf sich warten lassen, selbst bei nahe 122°. — Der Barometerstand war hier 331''',8.

Bei einer weniger anhaltenden Beobachtung des Siedepunktes hätten also hier Siedepunktsangaben von 116° bis 122° ohne Zusatz von Substanzen, welche das Stofsen vermindern, selbst noch höhere Angaben, entnommen werden können. Aber der normale Siedepunkt liegt offenbar unter allen beobachteten; er kann nur als *gegen* 116° *hin* liegend angegeben werden.

Valeriansaures Methyloxyd stellte ich dar durch Destillation von 4 Gewichtstheilen valeriansauren Natrons*), 3 Schwefel-

*) Die Valeriansäure zu diesem Salz hatte ich durch Oxydation des

säurehydrat und 4 Holzgeist; das was zuerst überging, wurde mehrmals wieder zu dem Rückstand gegossen und wieder überdestillirt; im Uebrigen verfuhr ich wie bei dem vorhergehenden Körper.

Die erhaltene Flüssigkeit, welche mit Chlorcalcium in Berührung gestanden hatte, wurde davon abgegossen und rectificirt. Bei 108° begann ein schwaches Sieden, während dessen jedoch das Thermometer noch schnell stieg; bei 114° wurde der Siedepunkt fast constant (das Sieden ging vom Platin aus); was jetzt überging wurde besonders aufgefangen. Der Siedepunkt stieg später langsam, bis 119°,5, wo etwa ¾ der angewandten Menge Flüssigkeit übergegangen waren und die Destillation unterbrochen wurde; der Rückstand war trübe.

Das Destillat ist leicht beweglich, wasserhell, von starkem gewürzhaftem Geruch, der an den des Baldrians und des Holzgeistes erinnert. Das specifische Gewicht fand ich 0,8806 bei 16°.

0,4027 gaben bei der Analyse 0,9075 Kohlensäure und 0,384 Wasser.

	berechnet		gefunden
12 Aeq. Kohlenstoff	62,07	—	61,46
12 » Wasserstoff	10,34	—	10,59
4 » Sauerstoff	27,59	—	27,95.

Diese Flüssigkeit, mit reinem Platindraht erhitzt, siedete, vom Metall aus, lange Zeit sehr constant bei 114°. Als der gröfste Theil verdampft war, stieg das Thermometer langsam,

Amyloxydhydrats mittelst sauren chromsauren Kalis und Schwefelsäure bereitet. Die bei der Destillation der Mischung übergehende freie Säure wurde an Kali gebunden das sich bildende valeriansaure Amyloxyd mittelst weingeistiger Kalilösung zerlegt, und aus dem Kalisalz die Säure abgeschieden.

Digitized by Google

und stand, als beinahe Alles überdestillirt war, auf fast 115° (Barometerstand 334''',9).

Essigsaures Amyloxyd stellte ich dar durch Destillation von 3 Gewichtstheilen wasserfreien essigsauren Bleioxyds mit 1 Schwefelsäurehydrat und 1 Amyloxydhydrat. Das Destillat wurde mit Kalkmilch und Chlorcalcium gereinigt. Die von dem Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei der Rectification bei 110° zum Sieden, das Thermometer stieg aber noch schnell bis 133°, wo der Siedepunkt fast constant blieb. Ueberdestillirt war bis dahin sehr wenig, und diefs was trübe (mit Wasser gemengt). Während des weiteren Destillirens stieg der Siedepunkt allmälig bis zu 140°, wo $^4/_5$ der angewandten Menge Flüssigkeit übergegangen waren. Der Rückstand war trübe, beim Erkalten klärte er sich unter Absatz weifser krystallinischer Flittern.

Das so erhaltene Destillat hatte das specifische Gewicht 0,8572 bei 21°.

0,474 Substanz gaben 1,109 Kohlensäure und 0,470 Wasser; 0,4875 Substanz 1,150 Kohlensäure und 0,480 Wasser.

	berechnet		gefunden		
14 Aeq. Kohlenstoff	64,62	—	63,81	—	64,34
14 „ Wasserstoff	10,77	—	11,02	—	10,94
4 „ Sauerstoff	24,61	—	25,17	—	24,72.

Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit war constant bei 133°,3 (Barometerstand 332''',2); das Sieden ging ruhig vom Platin aus. Cahour's giebt für das essigsaure Amyloxyd den Siedepunkt 125° an.

Valeriansaures Aethyloxyd stellte ich dar durch Destillation von 8 Gewichtstheilen valeriansauren Natrons, 10 Weingeist von 88 pC. und 5 Schwefelsäurehydrat. Der aus dem Destillat für sich und auf Zusatz von Wasser sich abscheidende Aether wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und Wasser

und mit Chlorcalcium gereinigt. Die von dem Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit kam bei der Rectification bei 118° zum Sieden, das Thermometer stieg aber noch schnell bis 133°, wo es fast constant blieb. Was jetzt überging, wurde besonders aufgefangen; der Siedepunkt stieg später langsam bis 135°, wo fast alles überdestillirt war der Rückstand war schwach trübe.

Das Destillat zeigte das specifische Gewicht 0,8659 bei 18°) (Otto beobachtete 0,894 bei 13°).

0,3098 Substanz gaben bei der Analyse 0,727 Kohlensäure und 0,306 Wasser.

	berechnet		gefunden
14 Aeq. Kohlenstoff	64,62	—	64,00
14 „ Wasserstoff	10,77	—	10,97
4 „ Sauerstoff	24,61	—	25,03.

Diese Flüssigkeit zeigte — mit reinem Platindraht erhitzt, von welchem aus sie ruhig kochte — den Siedepunkt 133°,2 ganz constant, nur als fast Alles weggedampft war, stieg das Thermometer noch etwas und zeigte, als eben noch das Gefäfs desselben mit Flüssigkeit bedeckt war, 133°,9 (Barometerstand 334''',1). Otto beobachtete den Siedepunkt 133°,5.

Stellen wir nun die beobachteten Siedepunkte dieser isomeren Flüssigkeiten zusammen :

Ameisensaures Aethyloxyd : 53,4 Liebig; 55,3 Kopp; 56 Döbereiner.

Essigsaures Methyloxyd : 55,7 Kopp; 58 Dumas und Péligot.

Ameisensaures Amyloxyd : gegen 116 Kopp.

Valeriansaures Methyloxyd : 114 Kopp.

Essigsaures Amyloxyd : 125 Cahours; 133,3 Kopp;

Valeriansaures Aethyloxyd 133,2 Kopp; 133,5 Ott

Digitized by Google

Hieraus kann man doch nichts anderes schliefsen, als dafs die Siedepunkte der Glieder je Eines Paares gleich sind; dafs hier nur die Anzahl und Quantität der zusammengetretenen Atome und die Condensation (die sich im specifischen Gewichte des Dampfes zeigt, welches für die Glieder je Eines Paares gleich ist und nicht die Art, wie die Atome zu näheren Bestandtheilen in der Verbindung vereinigt sind, Einflufs auf den Siedepunkt äufsern; mit andern Worten, dafs der Siedepunkt hier von der rationellen Constitution unabhängig ist, und dafs es eine grundlose Behauptung ist, der Siedepunkt sey das wichtigste Kennzeichen für die näheren Bestandtheile einer Verbindung.

Die beobachteten Zahlen entsprechen den nach meiner Betrachtungsweise berechneten so nahe, als unsere heutigen Kenntnisse über den Siedepunkt nur erwarten lassen Es schein mir jetzt noch unnöthig, Aenderungen an diesen berechneten Zahlen oder an der Annahme, um wieviel Grade der Siedepunkt bei analogen Körpern für eine Zusammensetzungsdifferenz $C_2 H_2$ verschieden sey, vorzunehmen.

Auf die Annahme hin, bei analogen Substanzen entspreche der Zusammensetzungsdifferenz x . $C_2 H_2$ eine Siedepunktsdifferenz von x : 19°, berechnen sich folgende Zahlen für die Verbindungen der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure mit Wasser, Methyl, Aethyl und Amyloxyd und für die jenen Säuren entsprechenden Alkohole. (Diese Tabellen, welche ich schon theilweise in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. L S. 129 mitgetheilt habe, mufs ich hier nochmals folgen lassen, damit die Berechnungen mit den Beobachtungen vollständiger verglichen werden können.)

Digitized by Google

Substanz	Formel	Siedepunkt beobachtet	Siedepunkt berechnet
Holzgeist	$C_2 H_4 O_2$	Kane 60; Kp. 65; Dum. u. Pélig. 66,5	59
Alkohol	$C_2 H_4 O_2 + 1 . (C_2 H_2)$	Dum. u. Boull. 76; Gay-Lus. 78,4; K. 78,8	$59 + 1 . 19 = 78$
Amyloxydhydrat	$C_2 H_4 O_2 + 4 . (C_2 H_2)$	Cahours 132; Kp. 133; Rieckher 134	$59 + 4 . 19 = 135$
Ameisensäurehydrat	$C_2 H_2 O_4$	Liebig 98,5; Bineau 100	99
Esssigsäurehydrat	$C_2 H_2 O_4 + 1 . (C_2 H_2)$	Nach Mitscherlich 114; Liebig 120	$99 + 1 . 19 = 118$
Buttersäurehydrat	$C_2 H_2 O_4 + 3 . (C_2 H_2)$	Pelouze u. Gélis gegen 164	$99 + 3 . 19 = 156$
Valeriansäurehydrat	$C_2 H_2 O_4 + 4 . (C_2 H_2)$	Dumas 175; Bonaparte 176	$99 + 4 . 19 = 175$
Ameisens. Methyloxyd	$C_4 H_4 O_4$	Dumas u. Péligot 36 — 38	36
" Aethyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 1 . (C_2 H_4)$	Liebig 53,4, Kp. 55,3; Döbereiner 56	$36 + 1 . 19 = 55$
Essigs. Methyloxyd		Kp. 55,7; Dumas u. Péligot 58	
" Aethyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 2 . (C_2 H_4)$	Thénard 71; Dumas u. Boullay 74	$36 + 2 . 19 = 74$
Butters. Methyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 3 . (C_2 H_4)$	Pelouze u. Gélis gegen 102	$36 + 3 . 19 = 93$
" Aethyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 4 . (C_2 H_4)$	Pelouze u. Gélis geg. 110; Lerch 110	$36 + 4 . 19 = 112$
Valerians. Methyloxyd		Kp. 114	
Ameisens. Amyloxyd		Kp. gegen 116	
Valerians. Aethyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 5 . (C_2 H_4)$	Kp. 133,2; Otto 133,5	$36 + 5 . 19 = 131$
Essigs. Amyloxyd		Cahours 125, Kp. 133,3	
Valerians. Amyloxyd	$C_4 H_4 O_4 + 8 . (C_2 H_4)$	Balard ungefähr 196	$36 + 8 . 19 = 188$

Diese Siedepunkte und ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann man auch noch in folgender Weise übersichtlich darstellen :

				Ameisens. C_2HO_3	Essigsäure $C_4H_3O_3$	Butters. $C_8H_7O_3$	Valerians. $C_{10}H_9O_3$
+ Wasser		H	O	99	118	156	175
+ Methyloxyd	C_2	H_3	O	36	55	93	112
+ Aethyloxyd	C_4	H_5	O	55	74	112	131
+ Amyloxyd	C_{10}	H_{11}	O	112	131		188
+ H_2 — O				59	78		135.

Dieses Schema, um die Form darzustellen, in welcher Siedepunktsregelmäfsigkeiten Statt finden, gab ich in den Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLI S. 172. Die entsprechenden Glieder zweier Horizontal- oder Vertikalreihen zeigen bei gleicher Differenz in der atomistischen Formel auch gleiche Differenz der Siedepunkte.

Welche Regelmäfsigkeit in den Siedepunkten der hier angeführten Substanzen jetzt als die wahrscheinlichste anzunehmen sey, scheint mir nach dem Vorstehenden keinem Zweifel zu unterliegen. Doch ist von Einer Seite bestritten worden, dafs die Gesetzmäfsigkeit existire, welche durch die oben als berechnete gegebenen Zahlen ausgedrückt wird. Es wurde bestritten, dafs bei den entsprechenden ameisensauren, essigsauren, buttersauren und valeriansauren Verbindungen die Siedepunktsdifferenz der Differenz in den atomistischen Formeln proportional sey, dafs die Siedepunktsdifferenz zwischen Alkohol und Essigsäurehydrat eben so grofs sey, als die zwischen Amyloxydhydrat und Valeriansäurehydrat u. s. w. (Poggend. Ann. Bd. LXIV S. 96 ff.). Diese Bestreitung meiner Ansichten hängt mit der vorgefafsten Meinung zusammen, der Siedepunkt sey das vorzüglichste Mittel, die näheren Bestandtheile einer Verbindung erkennen zu lassen. Man hat, dieser vorgefafsten Meinung sich hingebend, Ideen über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt

Digitized by

(Poggend. Ann Bd. LXII S. 184 ff. und 337 ff.) welche den Ansichten, die bis jetzt als die sichersten in dieser Beziehung gewonnen worden sind, geradezu widersprechen. Man hat diese Ideen — z. B. dafs der Aconitsäureäther als Methylen Bielayl-Bikohlenoxyd - Bihydrogen - Formyl-Kohlensäure, und der Essigäther als Methylen- Elayl- Bikohlenoxyd-Bihydrogen zu betrachten sey) — nicht nur aufgestellt, sondern sogar behauptet, sie könnten wahr seyn, ohne dafs die Betrachtungsweise, welche zu den jetzigen Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen geleitet hat, *wesentlich* verändert werde. Und nun macht man es zum Vorwurf (Poggend. Ann. Bd LXIV S. 392 ff.), dafs ich nicht einsehe, wie diefs möglich ist, und dafs ich auf den Widerspruch zwischen jenen Ideen, als Consequenzen einer vorgefafsten Meinung, und den jetzigen so wohl begründeten Ansichten aufmerksam mache. Nur bei einer gänzlichen Unkenntnifs der Lehre von den organischen Radikalen kann man behaupten, diese Lehre — deren Grundcharacter darin besteht, die organischen Verbindungen, nach dem Vorbild der unorganischen, als binäre zu betrachten — werde nicht wesentlich verändert durch die Adoption von Ideen, nach welchen die organischen Verbindungen in keiner Weise als binäre betrachtet werden. Ich sehe nicht ein, wie die Ansichten, welche jetzt die wohlbegründetsten sind, und jene Ideen zu gleichen Zeit wahr seyn können, oder wie, wenn an den ersteren nur etwas wahres ist, an den letzteren nur etwas wahres seyn kann; ich sehe nicht ein, wie etwas zu gleicher Zeit schwarz und weifs seyn kann, und am wenigsten sehe ich ein, was das heifsen soll, wenn man behauptet, es sey etwas schwarz, was allgemein für weifs gehalten wird, und wenn man den Zusatz macht, man glaube nicht, dafs durch die neue Ansicht die bisherige *wesentlich* verändert werde.

Ich habe oben die Siedepunktsregelmäfsigkeiten bei Verbindungen besprochen, die gewifs zu denen gehören, welche

unter den organischen am besten erkannt sind. Wenn in Beziehung auf diese noch Zweifel und Streit darüber seyn kann, welcher Gesetzmäfsigkeit ihre Siedepunkte unterliegen, was hilft es dann, alle irgendwo angeführte, gut oder schlecht untersuchte, Körper, ohne von ihrem Verhalten, von ihrer Vergleichbarkeit in chemischer Beziehung die geringste Notiz zu nehmen, paarweise zusammenzuwürfeln, die Siedepunktsdifferenz mit der Zusammensetzungsdifferenz zu vergleichen, und Schlüsse zu ziehen, Regelmäfsigkeiten zu construiren, von denen man selbst zugestehen mufs, eine und andere Beobachtungen möchten allerdings wohl defshalb damit in Uebereinstimmung stehen, weil die Beobachtungen *nicht* völlig genau sind (Poggend. Ann. Bd. LXIV S. 390). Und in derselben Abhandlung wird mir vorgeworfen, dafs ich einige Beobachtungen nicht für völlig genau halte, weil sie mit einer Gesetzmäfsigkeit in den Siedepunkten, die durch eine grofse Anzahl von Beobachtungen bestätigt wird, nicht genau stimmen. Meine Arbeiten ergaben Regelmäfsigkeiten, mit welchen einige Beobachtungen nicht genau stimmen, weil sie nicht für genau zu halten sind, oder selbst nur als annähernde gegeben sind; in diesen anderen Untersuchungen werden Regelmäfsigkeiten aufgestellt, von denen zugegeben wird, dafs wohl mehrere Beobachtungen mit ihnen stimmen, weil sie nicht genau sind. Was können diese letzteren Untersuchungen reelles nützen, welche stets als Resultate nur den Ausdruck der Beobachtungen zu geben sich rühmen — welche die Arbeiten verdächtigen, wo den Beobachtungen eine gewisse Unsicherheitsgrenze zugeschrieben wird, und welche die Mehrzahl der jetzt vorliegenden Angaben als auf 1 bis 2° vollkommen sicher den Siedepunkt gebend betrachten — und welche, ihrerseits, das einemal finden und als ganz sicher vertheidigen, der Zutritt von H_2 zu einem Complex von Elementen erniedrige den Siedepunkt um 3°, das anderemal, er erniedrige den Siedepunkt um 10°. Mit jeder dieser Zahlen wurden oder werden ganze Reihen von Rechnungen geführt;

Digitized by Google

Alles entsprach und entspricht ausgezeichnet den Beobachtungen. Welchen Werth haben diese Untersuchungen? welchen möglichen Erfolg, als die nüchterne, zwar allmälige, aber klare, Erkenntnifs einer Regelmäfsigkeit durch voreilige Ausdehnung desselben zu hemmen?

Ich bin der Polemik in dieser Sache herzlich müde, hoffe auch, dafs dieser Gegenstand, der doch nicht ohne Interesse ist, später einmal etwas mehrseitiger bearbeitet werden soll, wo dann dieses stete Disputiren von selbst wegfallen wird. Dafs viele Chemiker einen Schauer vor der Beschäftigung mit einem Gegenstand fühlen müssen, aus dessen Untersuchung, nach dem was von Einer Seite darüber publicirt wurde, für sie hervorgehen soll, der Valeriansäureäther sey eigentlich so etwas wie Trimethylen - Bielayl - Bikohlenoxyd - Bihydrogen, der Kohlensäureäther Methylen - Bielayl - Kohlenoxyd - Bihydrogen-Kohlensäure, der Kampfer Elayl - Tetraformyl - Kohlenoxyd - Trihydrogen u. s. w., ohne dafs in diesen angeblichen Resultaten auch nur Ein Anhaltspunkt sich finden liefse, das chemische Verhalten eines dieser Körper anschaulich zu machen — das ist klar. Aber doch mufs man hoffen, dafs trotz der unnöthigen Confusion, welche in diesen Gegenstand gebracht werden ist, er sich mehrseitigerer Bearbeitung erfreuen werde.

Ich habe oben einige Beobachtungen von mir über die verschiedenen Alkoholarten angeführt. Anlafs gaben mir dazu die Differenzen in den Beobachtungen von **Kane** und von **Dumas** und **Péligot** für den Holzgeist.

Der Siedepunkt des Alkohols wird von denen, die über die Regelmäfsigkeiten in dieser Eigenschaft arbeiteten, zu 78° gesetzt, nach **Gay-Lussac's*** Beobachtung zu 78°,4 bei 760mm Barometerstand. **Dumas** und **Boullay** beobachteten 76° bei 745mm Barometerstand. Ich beobachtete constant 78°,8 bei 333''',1 = 752mm Barometerstand (der Alkohol kochte bei dieser Temperatur ruhig vom Platindraht aus, der sich in dem Siedegefäfs

Digitized by Google

befand). Das specifische Gewicht dieses Alkohols war 0,7996 bei 15°. Dumas und Boullay fanden 0,7925 bei 18°, Gay-Lussac 0,79235 bei 17°,8.

Der Holzgeist enthält in seiner Formel C_2 H_2 weniger; es berechnet sich für ihn der Siedepunkt 78 — 19 = 59°. Kane beobachtete 60° bei 744mm Barometerstand, Dumas und Péligot 66°,5 bei 761mm. So divergirende Ansichten sich auch sonst in den Untersuchungen über die Siedepunktsregelmäfsigkeiten herausstellten, so stimmten doch alle, welche hierüber gearbeitet haben, darin überein, Kane's Angabe als die richtigere anzusehen.

Ich stellte mir reinen Holzgeist, nach Kane's Methode, dar; er zeigte bei 25° das specifische Gewicht 0,7938 (Dumas und Péligot geben an 0,798 für 20°, Régnault 0,813 für 15 bis 20°, Deville 0,807 für 9°).

0,2856 desselben gaben mir bei der Analyse 0,3925 Kohlensäure und 0,3255 Wasser.

	berechnet		gefunden
2 Aeq. Kohlenstoff	37,50	—	37,48
4 „ Wasserstoff	12,50	—	12,66
2 „ Sauerstoff	50,00	—	49,86

Diese Flüssigkeit kochte, mit reinem Platindraht erhitzt, bei 66° sehr constant, auch ziemlich ruhig, doch ging die Dampfentwickelung nicht vom Platindraht, sondern fast ganz von den Wandungen des Glasgefäfses aus. Als Kohle, welche frisch geglüht worden und vor Wasseranziehung geschützt erkaltet war, mit Platindraht umwunden sich in der Flüssigkeit befand, zeigte das Thermometer den Siedepunkt 65°,5 constant. Doch zitterte das Ende der Quecksilbersäule. Im Dampf dicht über der Flüssigkeit, welche unter diesen Umständen (mit Platin und Kohle) siedete, zeigte das Thermometer 65° constant; es stieg sehr unbedeutend, als fast aller Holzgeist abdestillirt war. Der Barometerstand war bei diesen Versuchen 333''',4.

Digitized by Google

Giebt diese Beobachtung den wahren Siedepunkt des Holzgeistes richtiger, als die **Kane**'s? Aber auch dieser untersuchte Holzgeist, dessen Reinheit durch die Analyse nachgewiesen war *). Hatte bei der ersteren Beobachtung und bei der von **Dumas** und **Péligot** ein abnormer Siedepunkt statt? Ich wage diefs vor Bestimmung der Spannkraft der Holzgeistdämpfe nicht zu entscheiden, und mufs die Differenz der Beobachtungen unter sich und die zwischen **Dumas** und **Péligot**'s und der meinigen einerseits und der Rechnung (mit welcher **Kane**'s Beobachtung gut stimmt) andererseits jetzt noch unerklärt lassen.

Das Amyloxydhydrat enthält in seiner Formel 3 . C_2 H_2 mehr, als der Alkohol; sein Siedepunkt berechnet sich zu 78 + 3 . 19 = 135°. **Cahours** beobachtete ihn zu 132°; Dr. **Rieckher** in dem hiesigen Laboratorium zu 134°. Ich reinigte rohes Kartoffelfuselöl durch wiederholtes Waschen mit Wasser; bei der Rectification siedete die Flüssigkeit zuerst ziemlich lange bei 100° etwa, und das Thermometer änderte seinen Stand da nur langsam; dann stieg es schneller bis 132° und veränderte auch da seinen Stand nur äufserst langsam, stieg aber stets etwas (sehr constant schien es mir bei 134° zu seyn). Ich untersuchte das, was bei 134° überging (auch das Thermometer zeigte da im Dampf der siedenden Flüssigkeit 134°). Das bei dieser Temperatur erhaltene Destillat hatte das specifische Gewicht 0,8137 bei 15° (**Cahours** giebt es zu 0,8184 für dieselbe Temperatur an).

0,274 gaben bei der Analyse 0,680 Kohlensäure und 0,337 Wasser.

---

*) Eine holzgeistige Flüssigkeit, welche wasserfrei war und den Siedepunkt 59°,7 bis 60° zeigte, gab mir in der Analyse 47,0 pC. Kohlenstoff und 11,7 pC. Wasserstoff, wonach bedeutende Verunreinigungen (von Xylit und Mesit) darin enthalten waren.

	berechnet		gefunden
10 Aeq. Kohlenstoff	68,18	—	67,68
12 » Wasserstoff	13,64	—	13,67
2 » Sauerstoff	18,18	—	18,65.

Diese Flüssigkeit siedete, mit Platindraht erhitzt, von diesem aus ruhig und constant bei 133°. Der Barometerstand war 333‴.

Wenn wir alle im Vorhergehenden zusammengestellten Siedepunktsbeobachtungen vergleichen und bedenken, dafs es hier Körper betraf, deren Darstellung im reinen Zustand verhältnifsmäfsig sehr sicher geschehen kann, so scheint mir der Schlufs zulässig, dafs die Mittel zur Beobachtung des wahren Siedepunkts noch keineswegs hinreichend genau erkannt sind, und dafs, die Mehrzahl der jetzt vorliegenden vereinzelten Siedepunktsangaben als bis auf 1—2° vollkommen zuverläfsig zu betrachten und darauf gewagte Schlufsfolgerungen zu gründen, sich nicht rechtfertigen läfst. Es scheint mir, dafs die Unsicherheitsgrenze, welche ich den Beobachtungen im Allgemeinen beilegte, ihnen wirklich zukommt, und dafs die Regelmäfsigkeiten in den Siedepunkten, welche ich aufstellte, den betreffenden Beobachtungen so genau entsprechen, als diese selbst bis jetzt als genau zu betrachten sind.

In den Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. L S. 71 ff., habe ich eine Formel mitgetheilt, um aus der bekannten atomistischen Constitution einer organischen Verbindung und ihrem Siedepunkt das specifische Gewicht derselben voraus zu berechnen. Für den Gebrauch von Aequivalentgewichten heifst jene Formel:

Das specifische Volum einer flüssigen Verbindung, die aus *a* Aequivalenten Kohlenstoff, *b* Aequivalenten Wasserstoff und *c* Aequivalenten Sauerstoff besteht, ist für eine Temperatur, die

Digitized by Google

um D° von dem Siedepunkt der Verbindung absteht, annähernd gegeben durch

$$(8\,a + 6\,b + 6\,c) \times (9{,}75 - 0{,}01\,D),$$

wenn man die Aequivalentgewichte C = 75, H = 12,5, O = 100 setzt; oder durch

$$(8\,a + 6\,b + 6\,c) \times (0{,}78 - 0{,}0008\,D),$$

wenn man die Aequivalentgewichte C = 6, H = 1, O = 8 setzt.

Oben wurden mehrere Dichtigkeitsbeobachtungen für isomere Substanzen von analoger Constitution und gleichem Siedepunkt erwähnt; stellen wir diese zusammen und vergleichen sie mit der Rechnung (diese geht von den oben als berechnete gegebenen Siedepunkten aus) :

Ameisensaures Aethyloxyd : 0,912 Liebig; 0,9188 bei 17° Kp.

Essigsaures Methyloxyd : 0,9085 bei 21° Kp.; ungefähr 0,919 bei 22° Dumas und Péligot.

Es berechnet sich für beide : 0,9121 für 19°.

Ameisensaures Amyloxyd : 0,8743 bei 21° Kp.

Valeriansaures Methyloxyd : 0,8806 bei 16° Kp.

Es berechnet sich für beide : 0,8562 für 19°.

Essigsaures Amyloxyd : 0,8572 bei 21° Kp.

Valeriansaures Aethyloxyd : 0,8659 bei 18° Kp.; 0,894 bei 13° Otto.

Es berechnet sich für beide : 0,8559 für 19°.

Diese Zusammenstellung bestätigt, was ich schon früher angab, dafs isomere Substanzen bei gleichem Abstand von den Siedepunkten gleiches specifisches Gewicht haben. Die Rechnung schliefst sich den Beobachtungen genügend an. Ich will hier noch einiges hinzufügen in Beziehung auf die Differenzen, welche sich zwischen der Rechnung nach der obigen Formel und der Beobachtung manchmal herausstellen.

Diese Formel drückt wesentlich aus, dafs das specifische

Digitized by Google

Volum eines Elementes in allen flüssigen Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen dasselbe sey, und dafs aequivalente Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff in flüssigen Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen denselben Raum einnehmen. Die Aufstellung der obigen Formel beruht aufser der Erkenntnifs dieser Sätze noch auf Voraussetzungen, welche der Wahrheit nur mehr oder weniger nahe kommen können, ohne sie streng auszudrücken; der Art sind die Annahmen, wie sich das specifische Volum eines Elementes mit der Temperatur ändert, und dafs man als correspondirende Temperaturen (als solche, wobei die Dampfelasticität gleich ist) solche betrachten könne, die gleichweit vom Siedepunkt abstehen.

Mittelst der obigen Formel berechnet sich das specifische Volum und die Dichtigkeit sehr vieler flüssiger Verbindungen in genügender Uebereinstimmung mit den Beobachtungen (vergl. Ann. der Chem. und Pharm. Bd. L S. 91 ff.); für wenige Verbindungen ergeben sich Differenzen zwischen der Rechnung und Beobachtung, die erheblich sind. Es ist aller Grund da, zu glauben, dafs diese Differenzen, wo sie nicht auf Beobachtungsfehlern beruhen, aus den eben erwähnten, nur annähernd wahren, Voraussetzungen hervorgehen, und dafs sie mit der Berichtigung dieser Voraussetzungen verschwinden. Kein Grund ist aber zu der Annahme vorhanden, das specifische Volum eines Elements könne in verschiedenen flüssigen Verbindungen bei correspondirenden Temperaturen verschieden seyn. Diese Annahme hat Löwig gemacht, und in Poggend. Annal. Bd. LXIV S. 209 ff. und 515 ff., Folgerungen daraus gezogen. Nach Löwig soll diese Annahme nothwendig seyn, weil man für die specifischen Volume der Elemente verschiedene Werthe erhalte, je nachdem man von den Beobachtungen an verschiedenen Flüssigkeiten ausgehe. Ich glaube gezeigt zu haben, dafs, wenn man die specifischen Volume der Elemente aus den besten vorliegenden

Beobachtungen ableitet, die mittelst dieser Resultate geführten Rechnungen für bei weitem die meisten gut untersuchten Verbindungen genügend mit den Beobachtungen stimmen. Für das, was Löwig a. a. O. als Resultate aus seiner Betrachtungsweise anführt, kann ich in dem, was er mittheilt, keinen Beweis der Richtigkeit oder nur irgend einer Wahrscheinlichkeit finden; eben so gut, wie er gewisse Gröfsen als die specifischen Volume der Elemente in gewissen Verbindungen angiebt, hätte er andere, ganz verschiedene, angeben können. Im engsten Zusammenhang mit seinen Ansichten über die specifischen Volume der Elemente in flüssigen Verbindungen, stehen die von ihm über Siedepunktsregelmäfsigkeiten geäufserten, und theilen ganz die Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit der ersteren.

Ueber eine sichere Reaction auf Benzol;

von Dr. *Aug. Wilh. Hofmann*,

Privatdocenten der Chemie an der Universität Bonn.

So wenig im Allgemeinen in der organischen Chemie auf Farbenreactionen Gewicht zu legen ist, und so unzweifelhaft die Elementaranalyse unter allen Umständen als das zuverlässigste Erkennungsmittel eines organischen Körpers betrachtet werden mufs, so kann auf der anderen Seite auch nicht geläugnet werden, dafs die Kenntnifs eigenthümlicher, für gewisse Verbindungen charakteristischer Farbenerscheinungen in manchen Fällen für den untersuchenden Chemiker von hohem Werthe seyn mufs. Nur zu oft mufs die Bestimmung eines Körpers unterbleiben, weil es nicht gelingt, ihn in hinreichender Menge für eine Elementaranalyse darzustellen.

Digitized by Google

Im Folgenden will ich eine sichere Methode angeben, sehr kleine Mengen von Benzol, bei Gegenwart selbst grofser Quantitäten anderer Substanzen, mit Leichtigkeit nachzuweisen. Diese Methode dürfte wohl nicht unnütz erscheinen, wenn man bedenkt, wie oft und unter wie verschiedenen Verhältnissen man diesem Körper im Gebiete der organischen Chemie begegnet. Aufser durch die Einwirkung der Wärme auf fette Körper (Faraday) oder durch Destillation von Benzoësäure mit Kalkhydrat (Mitscherlich), bildet sich das Benzol auf gleiche Weise aus der Naphtalinsäure*) (de Marignac) oder wenn das ätherische Oel von Citrus Bergamia (Bergamottöl), durch eine mit Aetzkalk gefüllte glühende Röhre getrieben wird**). (Ohme.)

Das Benzol selbst liefert mit keinem Reagens eine besonders charakteristische Farbenerscheinung; allein die Leichtigkeit, mit welcher sich dieser Körper in Nitrobenzid und das, durch seine Reactionen leicht erkennbare, *Anilin* verwandeln läfst, giebt ein einfaches Mittel an die Hand, ihn unter allen Umständen schnell zu erkennen. Um diese Umwandlung auf demjenigen Wege zu vollenden, welchen Zinin***) ursprünglich zu dem Ende angegeben hat — nämlich längere Digestion einer alkoholischen Auflösung von Nitrobenzid mit Schwefelammonium — müfste man jedenfalls schon gröfsere Mengen von Substanz anwenden, abgesehen davon, dafs sie nur sehr langsam von statten geht; allein ich habe gefunden, dafs auch andere Reductionsmittel denselben Dienst leisten und dafs der Wasserstoff *in statu nascenti* ganz besonders geeignet ist, die Ueberführung kleiner Mengen von Nitrobenzid in Anilin auf eine sichere und schnelle Weise zu bewerkstelligen.

---

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XLII S. 217.

**) Daselbst Bd. XXX S. 317.

***) Daselbst Bd. XLIV S. 286.

Digitized by Google

Um sich von der Vortheilhaftigkeit dieser Methode zu überzeugen, übergiefse man in einer Probirröhre einen *einzigen Tropfen Benzol* mit rauchender Salpetersäure, bis die bei der ersten Berührung eingetretene braunrothe Färbung verschwunden ist und die Mischung eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Wenn die Säure nicht sehr stark ist, mag es vortheilhaft seyn, die Mischung einige Augenblicke im Sieden zu erhalten, um der Umwandlung des Benzols vollkommen sicher zu seyn. Durch Zusatz einer grofsen Menge von Wasser zu der Lösung des Benzols in Salpetersäure scheiden sich einige Tröpfchen Nitrobenzid aus, welche zu Boden sinken, während eine kleine Menge desselben Körpers in der darüberstehenden Flüssigkeit suspendirt bleibt. Man schüttelt daher die ganze Masse in einer Probirröhre mit etwa dem halben Volumen Aether und erhält auf diese Weise eine ätherische Auflösung von Nitrobenzid, welche man in eine andere Eprouvette abgiefst. Dieser Auflösung setzt man nunmehr gleiche Volumina Weingeist und Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure hinzu und wirft in die Mischung einige Stücke granulirten Zinkes. Wenn man die hierdurch bewirkte Wasserstoffgasentwickelung etwa fünf Minuten hat andauern lassen, ist eine hinreichende Menge von Nitrobenzid in Anilin übergegangen, welches an die Säure gebunden ist.

$$\underbrace{C_{12}\,H_5\,N\,O_4}_{\text{Nitrobenzid}} + 6\,H = \underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + 4\,HO$$

Man übersättigt daher mit Kali und schüttelt von Neuem mit Aether, in welchem sich das freigewordene Anilin auflöst. Ein Tropfen dieser ätherischen Lösung auf einem Uhrglase verdampft und mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk versetzt, liefert sogleich die purpurvioletten Wolken, welche das Anilin charakterisiren.

Diese verschiedenen Operationen, welche auf dem Papier fast complicirt erscheinen, lassen sich in der Praxis ohne Schwierigkeiten und in kürzester Frist ausführen.

Digitized by Google

Wenn man bei einer Zersetzung Benzol mit anderen Körpern gemischt erhält, so mufs man natürlich Sorge tragen, diese fremden Beimengungen so viel wie möglich zu entfernen. Man wird daher die Flüssigkeit zuerst mit Säure und mit Alkali destilliren, um Basen und saure Körper zu entfernen, und endlich vorzugsweise die ersten Fractionen des Destillats zu dem Versuche anwenden. Uebrigens gelang die Nachweisung des Benzols ohne Schwierigkeit in einer Mischung, welche über 80 pC. Styrol enthielt, obgleich nur wenige Tropfen dieser Mischung den oben beschriebenen Operationen unterworfen wurden.

Ist das Benzol mit anderen Oelen, z. B. mit Terpentinöl gemischt, so hat man darauf zu achten, die Salpetersäure nur sehr allmälig zuzusetzen und die Mischung möglichst abzukühlen, weil bei der Berührung der Salpetersäure mit manchen Oelen eine so aufserordentliche Erhitzung erfolgt, dafs das Benzol verdampft, noch ehe es von der Säure angegriffen wurde.

Die beschriebene Reaction auf Benzol hat bereits bei mehreren Untersuchungen Dienste geleistet.

Bei einer gemeinschaftlich mit Dr. Blyth ausgeführten Arbeit über das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte, erkannten wir auf diese Weise mit Leichtigkeit, dafs das ölartige Liquidum, welches man durch Destillation von Zimmtsäure mit Kalkhydrat erhält, zum grofsen Theile aus Benzol besteht *).

Gemeinschaftlich mit Dr. Muspratt angestellte Versuche über das Toluidin, hatten in uns den Wunsch rege gemacht, das Toluol, den Kohlenwasserstoff, welchem das Toluidin seine Entstehung verdankt, wo möglich auf einem anderen Wege, als aus dem Tolubalsam darzustellen, da man aus letzterem nur eine aufserordentlich geringe Menge erhält. Wir hatten gehofft, dafs sich der Entstehung von Anisol aus salicylsaurem Methyloxyd

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LIII S. 323.

Digitized by Google

analog Toluol aus benzoësaurem Methyloxyd bilden würde, welches wir zu dem Ende durch eine mit Kalk gefüllte glühende Röhre leiteten. Mittelst der oben beschriebenen Methode vermochten wir mit Leichtigkeit zu erkennen, dafs der Kohlenwasserstoff, welcher sich unter den angegebenen Verhältnissen erzeugt, kein Toluol, sondern reines *Benzol* ist*). Die Unterscheidung wäre in diesem Falle gar nicht leicht gewesen, da der mit nur geringen Quantitäten angestellte Versuch auch nur eine kleine Ausbeute an Kohlenwasserstoff geliefert hatte und Toluol und Benzol eine fast in keiner Richtung sich verleugnende Aehnlichkeit besitzen. Selbst die Elementaranalyse hätte in diesem Falle leicht irre führen können, da beide Körper nahezu gleich zusammengesetzt sind.

Man findet vielfach in Abhandlungen und Lehrbüchern angegeben, dafs das Steinkohlentheeröl Benzol enthalte, allein es ist mir keine Untersuchung bekannt geworden, welche sich direct mit dieser Frage beschäftigt hätte. Von meinen Versuchen über die organischen Basen des Steinkohlentheeröls her, besafs ich noch eine Quantität der leichten Kohlenwasserstoffe, welche bei der Rectification des rohen Destillationsproductes des Steinkohlentheers zuerst übergegangen waren**). In diesem Oele mufste das Benzol enthalten seyn, wenn sich bei der Destillation der Steinkohle überhaupt welches bildet. Ich unterwarf diese Flüssigkeit zu dem Ende einer neuen Destillation, sie gerieth bei 105° in's Sieden, der Siedepunkt stieg aber fortwährend noch höher. Ich sammelte was bis 118° überging und rectificirte das Destillat von Neuem; es begann jetzt schon bei 94° zu sieden und der Siedepunkt stieg weit langsamer, als zuvor.

Was bis zu 105° überdestillirte, wurde dem Versuch unter-

*) Annal der Chem. und Pharm. Bd. LIV S. 11.

**) Diese Oele waren in der Asphalt-Fabrik des Hrn. Dr. Ernst Sell in Offenbach dargestellt worden.

Digitized by Google

worfen; es liefs sich mit Leichtigkeit erkennen, dafs diese Flüssigkeit eine grofse Quantität *Benzol* enthielt.

Bei einer Untersuchung, welche eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzol erforderte, versuchte ich diesen Körper aus Phenylhydrat darzustellen, welches mir in grofser Menge zu Gebote stand. Die Zusammensetzung dieses Körpers schien einige Aussicht für die Möglichkeit einer derartigen Umbildung zu gewähren, denn man hat:

Benzol $C_{12}\ H_6$
Phenylhydrat $C_{12}\ H_6\ O_2$.

Ich leitete zu dem Ende die Dämpfe von Phenylhydrat durch einen glühenden Flintenlauf. Allein es bildete sich bei dieser Operation kein Benzol; neben unverändert übergegangenem Phenylhydrat enthielt das Destillat eine kleine Menge Naphtalin, welches sich an seinen Eigenschaften leicht erkennen liefs.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür;

von *M. Peyrone*, Med. Dr.

(Zweite Abhandlung *).

Zwei gefeierte Chemiker, die Herren Vauquelin **) und Magnus haben die Existenz eines Doppelchlorürs von Platin mit Ammonium bekannt gemacht. Die Zusammensetzung dieses

---

*) Diese Annal. Bd. LI, ebenso Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. 12.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 2. sér. T. 5.

Digitized by Google

Körpers wurde indefs nur auf dem Wege der Induction ausgemittelt; wenigstens ist es mir unbekannt, dafs er einer Analyse unterworfen worden wäre. Den Arbeiten zufolge, welche durch die Herren Magnus, Gros, Reiset und durch mich ausgeführt worden sind, hat dieser Körper hinreichende Wichtigkeit erlangt, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen. Dieses hat mich veranlafst, ihn der Analyse zu unterwerfen. Man erhält diesen Körper so leicht, dafs einige Worte schon hinreichen, um eine genaue Idee von dem Vorgange zu geben, bei welchem er sich in ganz reinem Zustande bildet. Es genügt, eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak zu sättigen und das Ganze im Wasserbade zur Trockne zu bringen. Der röthliche Rückstand, den man bei diesen Operationen erhält, ist nur ein Gemisch des fraglichen Doppelsalzes mit Salmiak, und es reicht hin, ihn wiederholt mit Weingeist auszuwaschen, um ihn gänzlich von Salmiak zu befreien. Wenn diese Operation vollendet ist, so ist es zweckmäfsig, die in Alkohol unlösliche Verbindung auf feinem Filtrirpapier der Luft auszusetzen, bis sie keine Spur von Alkohol mehr enthält, dessen Gegenwart stets eine gewisse Veränderung bedingt, wenn es sich darum handelt, die Verbindung krystallisirt zu erhalten. Man erhält es im krystallinischen Zustande am besten durch Abdampfen einer wässerigen Lösung. Aber da dieser Körper aufserordentlich löslich ist, so nimmt die Operation immer viel Sorgfalt und Zeit in Anspruch, während sie dagegen schnell vor sich geht und keine Schwierigkeit darbietet, wenn man eine Lösung in kochendem Wasser in ein vorher erwärmtes Gefäfs filtrirt und es an einem ruhigen Ort sich selbst überläfst, wo, wenn die Abkühlung nicht zu rasch ist, man die schönsten vierseitigen Prismen erhält, von einer, man möchte sagen, keiner Grenze unterliegenden Länge — ich erhielt deren einen Decimeter und mehr in der Länge betragend, bald zugespitzt endigend, bald schief abgestumpft; immer waren sie

Digitized by

vollkommen durchsichtig und von schön granatrother Farbe. Der Analyse unterworfen, nachdem sie gepulvert und bei 100° getrocknet worden, gaben diese Krystalle die folgenden Resultate:

0,8179 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen im Tiegel 0,4275 Platin = 52,3 pC.

1,1628 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,976 Wasser = 2,2 pC. Wasserstoff.

0,6784 Grm. mit Aetzkalk geglüht, gaben 1,029 Chlorsilber = 34,4 pC. Chlor.

Aus diesen Resultaten folgt die Formel :

$$Pt\ Cl + NH_4\ Cl$$

wie folgende Vergleichung zeigt :

		berechnet	gefunden
Pt	1277,26	52,5	52,3
Cl_2	885,70	37,7	37,4
N	177,03	7,5	—
H_4	50,00	2,1	2,2
	2745,59	99,8.	

Hinsichtlich des chemischen Verhaltens des Platinammoniumchlorürs ist das gegen Ammoniak ohne Zweifel das bemerkenswertheste — ich glaubte in meiner ersten Abhandlung diesen Gegenstand erschöpft zu haben, die neuen Thatsachen jedoch, welche ich nun mittheilen will, zeigen, dafs ich mich irrte.

Als ich, im Verlauf einer anderen Reihe von Versuchen, deren Resultate ich hoffe in Kurzem publiciren zu können, mehrmals das grüne Magnus'sche sowie das gelbe Salz zu bereiten hatte, wich ich immer etwas von den Vorschriften für die Darstellungsweise ab, die ich selbst in meiner früheren Arbeit angegeben habe. Anstatt einen Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak auf einmal zu einer auf etwa 100° erhitzten neutralen Lösung von Platinchlorür zu setzen, tröpfelte ich dasselbe zu einer in starkem Sieden befindlichen Lösung. Es trat keine Veränderung in der Farbe der Lösung ein, ein Zeichen, dafs die

Digitized by Google

Bildung des gelben Salzes nicht Statt gefunden habe; als ich nun die Flüssigkeit langsam erkalten liefs, setzten sich in sehr kurzer Zeit kleine, sehr schön granatrothe Krystalle ab, die sechsseitige Tafeln bildeten. Die Krystalle sind unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser zersetzen sie sich, indem sie ihren ganzen Platingehalt verlieren; durch Einwirkung der Salpetersäure entstehen daraus Producte, wahrscheinlich denen analog, die unter den nämlichen Umständen aus dem gelben Salz hervorgehen. Ammoniak verwandelt sie sogleich in grünes Magnus'sches Salz.

Folgendes sind die analytischen Ergebnisse, welche ich von dem bei 100° getrockneten Körper erhielt:

0,4485 Grm. mit kohlensaurem Kali geglüht, gaben 0,2915 Platin und 0,427 Chlorsilber; entsprechend 64,99 pC. Platin und 23,48 pC. Chlor.

0,442 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,085 Wasser = 2,13 pC. Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich die Formel:

$$Pt\ N\ H_3\ Cl,$$

nämlich:

		berechnet	gefunden
Pt	1233,26	65,23	64,99
N	177,03	9,37	—
H_3	37,50	1,98	2,13
Cl	442,65	23,42	23,48
	1890,44	100,00.	

Ich wollte das Studium dieses Körpers fortsetzen, aber ungeachtet meiner Bemühungen war es mir unmöglich, ihn wieder zu erhalten. Dagegen fand ich einen anderen Körper, welcher trotzdem, dafs er viel Aehnlichkeit mit dem vorhergehenden hat, als ein besonderer betrachtet werden mufs, da er Eigenschaften besitzt, die ich für unverträglich mit einer identischen atomistischen Zusammensetzung halte.

Digitized by Google

Ich erhielt diesen Körper immer, aber in sehr geringer Menge, wenn ich zu einer kochenden, aber sehr verdünnten und neutralen Auflösung von Platinchlorür ein wenig kohlensaures Ammoniak setzte, in der Form von kleinen glänzenden Schuppen von einer röthlichen Farbe, der ähnlich, welche beim Durchleiten eines Stroms kohlensauren Gases durch Lackmustinctur sich erzeugt. Diese Schuppen unterscheiden sich noch von dem vorhergehenden Körper durch die Eigenschaft, in kaltem Wasser, noch mehr in kochendem löslich zu seyn, und zwar ohne sich in letzterem zu verändern. Sie sind aufserordentlich leicht, die geringste Luftbewegung reicht hin, sie in die Höhe zu heben. Gegen Ammoniak und Salpetersäure verhält sich dieser Körper wie der vorhergehende; die geringe Verschiedenheit, welche man hierbei beobachtet, ist die, dafs, während der erstere sich in das grüne Magnus'sche Salz verwandelt, sobald er mit Ammoniak zusammenkommt, dieser dieselbe Veränderung nur in der Siedhitze erleidet.

Die Aehnlichkeiten endlich, welche beide besitzen, erscheinen sehr natürlich, da die Analyse lehrt, dafs beide Körper ein und dieselbe Zusammensetzung besitzen.

0,5362 Grm. mit kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,350 Platin und 0,510 Chlorsilber; entsprechend 65,25 Platin und 23,46 Chlor, in Uebereinstimmung mit der Formel :

$$Pt\ N\ H_3\ Cl.$$

Die Thatsachen, welche ich auseinandersetzte, führten mich dazu, zu untersuchen, ob man, wenn dieselben Modificationen bei der Bereitung des grünen Magnus'schen Salzes angebracht würden, dieselben Phänomene hervorbringen könne. Zu diesem Zweck brachte ich eine Quantität Mutterlauge, von der Bereitung des gelben Salzes herstammend, mit Ammoniak zum Kochen, um das gelbe Salz, welches in der Lösung enthalten seyn konnte, in das Chlorür $Pt\ N_2\ H_6\ Cl$ zu verwandeln. Nachdem der Ueberschufs des Ammoniaks verjagt war, setzte ich nach und nach

kleinere Mengen einer Auflösung von Platinchlorür zu; während dieser Operation bildete sich keine Spur des grünen Salzes und die Lösung behielt ihre anfängliche Färbung. Dieser Umstand war für mich die Andeutung einer neuen Reaction. Es setzten sich in der That beim Erkalten der Lösung kleine Krystalle von lebhaft gelbrother oder rother Farbe daraus ab. Sie waren so schön, dafs ich nicht an ihrer Reinheit zweifeln konnte. Folgendes sind die analytischen Resultate, welche sie lieferten :

0,284 Grm. in einem Porcellantiegel geglüht, hinterliefsen 0,1845 Platin.

0,705 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,130 Wasser.

0,522 Grm. in einer Röhre geglüht und die Dämpfe über rothglühenden Kalk geleitet, gaben 0,492 Chlorsilber.

Diese Resultate, entsprechend 64,96 pC. Platin, 2,05 pC. Wasserstoff und 23,25 pC. Chlor, stimmen ebenfalls mit der Formel : $Pt\ N\ H_3\ Cl$ überein.

Im krystallinischen Zustande bildet dieser Körper kleine Octaëder, wahrscheinlich mit quadratischer Basis, von lebhaft orangerother oder rother Farbe; er ist sehr wenig in kaltem, und erst in etwa seinem 50fachen Gewicht siedendem Wasser löslich. Beim Wiederauflösen erleiden diese Krystalle geringe Modificationen in der Farbe und Gruppirung. Sie lagern sich alsdann in einer Weise ab, die man am besten beschreibt, wenn man sie mit kleinen Farrenkrautstielen vergleicht, die mit ihren Blättchen besetzt sind. Ihre Farbe ist orangeroth oder bernsteingelb, nach wiederholtem Auflösen gelblichgrün oder olivengrün. In der Siedhitze ist diese Verbindung leicht in Ammoniak löslich, ohne Bildung des grünen Magnus'schen Salzes. Die Lösung ist klar und vollkommen farblos; bei behutsamem Abdampfen setzen sich daraus kleine farblose, prismatische Nadeln, sowie eine amorphe gelbe Substanz ab. Durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen aus dieser Verbindung wahr-

scheinlich dieselben Producte, wie aus dem gelben, auf directem Wege dargestellten Salze.

Ich habe noch zu erwähnen, dafs ich bei einer dieser Bereitungen in der Mutterlauge einen Körper fand, der viel löslicher in Wasser als der vorhergehende ist, aber alle andere Eigenschaften mit demselben theilt. Ich führe einstweilen die mit dieser Verbindung erhaltenen analytischen Resultate an, ohne entscheiden zu wollen, ob sie ein weiteres Beispiel der Isomerie abgiebt; ich werde nächstens auf diese Frage zurückkommen.

0,552 Grm. mit kohlensaurem Kali geglüht, gaben 0,3585 Platin und 0,523 Chlorsilber, Zahlen, welche 64,90 pC. Platin und 23,38 pC. Chlor entsprechen und folglich zu der oben gegebenen Formel führen.

Zu den von mir beschriebenen isomeren Körpern müssen wir noch hinzuzählen das grüne Magnus'sche Salz, den gelben Körper, welchen ich auf directem Wege darstellte, sowie auch die Verbindung, die in höherer Temperatur aus der Chlorverbindung $Pt\ N_2\ H_6\ Cl$ entsteht, — eine Entdeckung, welche ich mit Hrn. Reiset theile *).

---

*) Hr. Reiset drückt sich in seinem chemischen Jahresbericht, indem er meiner Arbeit erwähnt, folgendermafsen aus : »Mr. Peyrone est arrivé à préparer un corps jaune isomère du sel vert de Magnus. C'est un composé dont la production, la constitution et les propriétés se trouvent indiquées dans le travail de Mr. Reiset.« — Hätte Hr. Reiset sich die Mühe gegeben, mit ein wenig mehr Aufmerksamkeit meine Arbeit durchzulesen, so würde er über die Bereitung, die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Körpers manches gefunden haben, dem ich in seiner Arbeit nicht begegnet bin. Er fügt dann noch hinzu : »cette circonstance pouvait ignoré de Mr. Peyrone.« Was soll ich hierauf antworten? Sollte Hr. Reiset vergessen haben, dafs ich die Ehre hatte, ihm meine in diesen Annalen publicirte Arbeit zu übergeben, zu einer Zeit, wo es mir unmöglich war, die Arbeit des Hrn. Reiset zu kennen? Möge er mir erlauben zu wiederholen, dafs ich diese kleine Entdeckung wenigstens zehn Monate vor der Veröffentlichung meiner Abhandlung gemacht hatte

Digitized by Google

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dafs alle diese Körper, die in ihrer physikalischen Beschaffenheit, wie auch theilweise in ihrem chemischen Verhalten eine so grofse Verschiedenheit zeigen, bei der Analyse Zahlen liefern, die zu derselben Formel führen. Diefs ist ein Beispiel von Isomerie, dem man nur bei sehr wenigen organischen Verbindungen begegnet. Wenn man indessen erwägt, dafs in die Zusammensetzung dieser Körper, selbst wenn man sie auf die möglichst einfache Art sich vorstellt, 11 elementare Atome eintreten, wenn man sich ferner erinnert, dafs ihre Entstehung kein Spiel des Zufalls ist, sondern im Gegentheil an bestimmte, unveränderliche Bedingungen geknüpft ist, so wird man nothwendig zu der Annahme geführt, dafs die relative Lagerung der Atome in einem gegebenen Molecül sich ändern kann. Die Vorstellung wird alsdann wohl zulässig, dafs z. B. ein, zwei oder mehrere Atome, die in einem gegebenen Molecül die Peripherie bilden, in einem anderen eben so gut im Mittelpunkt gelagert seyn könnten. Von dieser wechselnden Anordnungsweise der Atome in einem Molecül hängen alle die Modificationen in den Erscheinungen ab, die das Licht beim Zusammentreffen mit diesen Körpern hervorruft, daher der Farbenwechsel, den man bei allen diesen isomeren Körpern beobachtet. Von diesen wechselnden Lagerungsverhältnissen der Atome mufs nicht blofs die Fähigkeit abhängig seyn, verschiedene Formen anzunehmen, sondern auch die Eigenschaft, gegen ein und dasselbe Agens ein verschiedenes Verhalten zu zeigen. Es würde den allgemeinen Gesetzen der Physik zuwiderlaufen, wenn man sagen wollte, dafs ein Körper roth, blau, grün,

---

Die Herren Laurent und Zwenger, Freunde des Hrn. Reiset, haben sie im August zu Giefsen gesehen; als ich mit Hrn. Laurent nach Marburg ging, theilte ich sie Hrn. Bunsen mit und endlich hat sie Hr. Höfer, Mitarbeiter des Hrn. Reiset, im Monat December desselben Jahres 1843 gesehen.

gelb u. s. w., bald löslich, bald unlöslich seyn, verschiedene Formen annehmen, selbst verschiedene Zersetzungsproducte liefern könne, ohne gleichzeitig die Vorstellung damit zu verknüpfen, dafs in allen diesen Körpern mit verschiedenen Eigenschaften auch die relative Lagerung der Atome verschieden seyn müsse.

Schon seit längerer Zeit bin ich mit dem vergleichenden Studium der isomeren Modificationen des grünen Magnus'schen Salzes beschäftigt; die mir vorliegenden Beobachtungen werden mir erlauben, wie ich hoffe, die eben angedeuteten Vorstellungen etwas weiter zu entwickeln, so weit sie wenigstens in Zusammenhang mit der Constitution der fraglichen Verbindungen stehen.

Ueber die Einwirkung von Bleichkalk auf Blei- und Kupfersalze;

von *Walter Crum.*

Im Februar 1843 berichtete ich der Philosophical Society zu Glasgow über ein rosenfarbenes Oxyd des Kupfers, welches ich erhalten hatte durch die Einwirkung von Bleichkalk und Kalk auf salpetersaures Kupferoxyd. Obgleich ich zahlreiche Analysen dieser, unter verschiedenen Umständen bereiteten Substanz gemacht hatte, war es mir unmöglich, daraus den ganzen Betrag von Sauerstoff zu erhalten, welchen eine Verbindung nach einfachen Verhältnissen enthalten müfste, und ich schob daher die weitere Kenntnifsnahme derselben auf, bis es mir gelungen seyn würde, sie in einer reineren Gestalt zu erhalten. Zu derselben Zeit wurde diese rosenrothe Substanz von Krüger in Berlin bemerkt und genau beschrieben als eine Verbindung von Kupfer-

Digitized by Google

oxyd, oder, wie er es nennt, Kupfersäure, mit Kalk. Ich will hier die Resultate mittheilen, welche ich bei der Vervollständigung meiner Versuche, soweit es meine Mufse erlaubte, erhielt.

Wenn Kupferoxydhydrat zu einer Lösung von Bleichkalk gesetzt wird, verändert es alsbald seine Farbe, besonders wenn Wärme zu Hülfe genommen wird, und wird braun. Es wird reichlich Sauerstoffgas entwickelt, und diefs dauert fort, bis die ganze Menge des unterchlorigsauren Kalks zersetzt ist. Der braune Niederschlag verändert sich nicht während dieser Zersetzung; wenn er von der Lösung getrennt wird, findet man, dafs er kein Chlor und keinen Ueberschufs von Sauerstoff enthält; es ist wasserfreies Kupferoxyd. Unterchlorigsaures Natron hat dieselben Wirkungen.

Wenn man salpetersaures Kupferoxyd zu einer Lösung von Bleichkalk, welche mit einer beträchtlichen Menge von Kalk vermischt ist, setzt und vorher bis zum Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt hat, so bildet sich ein bläulichgrüner Niederschlag. Wenn der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, findet man die Lösung kupferhaltig und von einer schön blauen Farbe, in welchem Zustand jedoch, habe ich nicht geprüft. So wie die Wärme bis zur gewöhnlichen Temperatur steigt, ändert das Kupfer in der Lösung sowohl, als im Niederschlag, seine Farbe und wird zu einem unlöslichen, in's Purpurne spielenden schwarzen Pulver. Während des letzteren Theils des Processes wird Sauerstoffgas entwickelt, welches den Niederschlag am Absetzen hindert; nach 20 — 24 Stunden jedoch hört die Entwickelung des Gases auf, die Theilchen vereinigen sich zu gröfseren Körnern und sinken in mäfsiger Gröfse auf den Boden des Gefäfses, wo sie dann leicht von der Lösung getrennt werden können durch wiederholtes Mischen mit kaltem Kalkwasser und Decantiren. Der so erhaltene Niederschlag ist, wie gesagt, fast schwarz; beim Reiben auf einem Stück Glas jedoch bemerkt man, dafs seine Farbe rosenroth ist. Mit heifsem Wasser über-

Digitized by Google

gossen entwickelt er Sauerstoff, und braunes Kupferoxyd bleibt zurück. Säuren lösen ihn unter Freimachen von Sauerstoffgas, welches mit Kohlensäure, von dem Kalk herrührend, gemischt ist. Die Lösung in Salpetersäure giebt keinen Niederschlag mit Silbersolution. Der Luft ausgesetzt, ist die Substanz alsbald in ein grünes kohlensaures Salz verwandelt. Bei dem Versuch, sie zu pressen und im Vacuo zu trocknen, wurde eine grofse Menge in braunes, mit kohlensaurem Salze gemischtes Oxyd verwandelt. Sie kann defswegen nur im frisch bereiteten und feuchten Zustande geprüft werden. Ich will den Vorgang beschreiben, bei welchem ich die besten Resultate erhielt.

20 Grains schwarzes Kupferoxyd, durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten, wurden mit Hülfe der Wärme in 70 Grains Salpetersäure von 1,35 specifischem Gewichte gelöst. 50 Grains frisches Kalkhydrat, durch ein feines Sieb geschlagen, wurde mit einem Pfund reiner Bleichkalklösung von 1,06 specifischem Gewicht gemischt und der Kupferlösung zugesetzt. Sobald der Niederschlag körnig geworden, wie schon beschrieben, wurde er schnell mit Kalkwasser gewaschen und dieses decantirt, bis es fast rein war. Der Niederschlag wurde dann in eine weite Röhre über Quecksilber gebracht, nebst einem Ueberschufs von Schwefelsäure, die gebildete Lösung so viel wie möglich ausgegossen und Aetznatron zugesetzt, um die Kohlensäure zu absorbiren. Bei sechs Versuchen lieferten je 20 Grains Kupferoxyd eine Verbindung, die, nach den nöthigen Correctionen, folgende Verhältnisse an Sauerstoff abgab: 1,875 — 1,886 — 1,748 — 1,915 — 1,795 — 1,747 — im Mittel 1,828 Grains. Die Berechnung zeigt, dafs 20 Grains Cu O in $Cu_2\ O_3$ verwandelt, 1,98 Grains Sauerstoff geben sollten. Eine gröfsere Annäherung, als in den vorhergehenden Resultaten, kann kaum erwartet werden; demungeachtet, dafs keine Entwickelung von Gas während des Waschens des Niederschlags bemerkbar war, ist es gewifs, dafs Sauerstoff während dieser Zeit entwich.

Digitized by Google

Die Menge von Kalk, welche zur Hervorbringung und zum Bestehen des Oxyds nothwendig ist, beträgt ein Aequivalent, sobald die Salpetersäure gesättigt ist. Ein Atom Kalk auf 3 Kupfer geben nur 0,558 Grains Sauerstoffgas, statt dem Mittel 1,828. Zwei Atom auf 3 Kupfer geben 1,295. Ich betrachte demnach das rosenfarbene Pulver als eine Verbindung eines Kupferoxyds mit Kalk, in welcher das Kupfer als Sesquioxyd $Cu_2\ O_3$ existirt.

Es gelang mir nicht, durch Anwendung von unterchlorigsaurem Kali oder Natron eine analoge Verbindung hervorzubringen, auch mit grofsem Ueberschufs von Alkali; aber beim Zusetzen einer mit Aetznatron versetzten Chlorkalklösung zu salpetersaurem Kupferoxyd, erhält man die Kalkverbindung in einem Zustand so feiner Vertheilung, dafs die Rosenfarbe augenblicklich hervortritt. Diese Methode indefs ist zum Zweck der Analyse nicht dienlich, da das Pulver nicht körnig wird und defswegen zu schwer auszuwaschen ist. Es ist bemerkenswerth, dafs die wasserentziehende Wirkung der unterchlorigsauren Salze auf Kupferoxyd von der augenblicklichen Bildung des Sesquioxyds abhängt, in welchem der Sauerstoff die Stelle des Wassers eingenommen.

Die Lösung des Bleichkalkes, aus welchem das Sesquioxyd sich niedergeschlagen, hat eine schöne, aber sehr blasse Fleischfarbe, und enthält so geringe Mengen der färbenden Materie, dafs die Natur derselben durch analytische Methoden schwerlich ermittelt werden kann. Das zweite Waschwasser des Oxyds ist farblos; aber auf Zusatz einer sehr geringen Menge schwefelsauren Manganoxyduls kommt die Fleischfarbe wieder zum Vorschein. Wenn mangansaures Kali in Salpetersäure getropft wird, wird die wohlbekannte Farbe der Uebermangansäure hervorgebracht. In Kalkwasser getropft, wird die Farbe bläulich grün; aber in der bleichflüssigkeit, ebenfalls mit Ueberschufs von Kalk, erhält das mangansaure Salz die eigenthümliche Amethystfarbe

Digitized by Google

der Lösung, aus welcher das Kupfersesquioxyd niedergefallen ist. Der Bleichkalk enthält bekanntlich Mangan, welches während der Bereitung in Gestalt des Dumas'schen gasförmigen Chlorids neben dem Chlor übergeht; von diesem leitete ich zuerst die Fleischfarbe der ersten Lösung her, aber später fand ich, dafs sie aus dem irischen Kalkstein herrührte, den ich gebrauchte.

Das Gefäfs, in welchem das Sesquioxyd bereitet worden, war mit einem schön rosenfarbenen Absatz beschlagen, welcher dem Glas anhing, während die anderen Substanzen ausgewaschen wurden; aber er verlor seine Farbe in wenigen Stunden, besonders da er dem Licht ausgesetzt wurde, und existirt ebenso nicht lange in der Lösung, welche er bildet. In verdünnter Salpetersäure gelöst, läfst er Kupfer und nicht Mangan erkennen. Es kann daher nicht bezweifelt werden, dafs er ebenso, wie der Niederschlag, aus Kupfersesquioxyd in Verbindung mit Kalk besteht.

Das rothe Eisenoxyd besitzt ebenfalls die Eigenschaft, die unterchlorigsauren Salze zu zersetzen. Diese Thatsache, ebenso wie die Bildung von Kupferüberoxyd, ist schon vor einigen Jahren durch Hrn. Mercer von Oakenshaw bemerkt und von ihm der British Association 1842 mitgetheilt worden in einer Abhandlung, die einige interessante Betrachtungen über diese und andere schwache Affinitäten, welche manche Erscheinungen der Selbstzersetzung herbeiführen, enthält. Wenn eine klare Lösung von Bleichkalk mit salpetersaurem Kupferoxyd gemischt wird, schlägt sich ein hell bläulich grünes Pulver nieder, dessen Beschaffenheit es schwer auszuwaschen macht. Dieses Pulver ist sehr wenig löslich in Wasser und ändert kaum seine Farbe beim Kochen. In einer Glasröhre über der Lampe erhitzt, sublimirt Kupferchlorid am kälteren Theile der Röhre und Wasser entweicht. Der Rückstand besteht aus schwarzem Kupferoxyd mit Chlorid, welches durch Wasser getrennt werden

Digitized by Google

kann. Prof. Graham, der mir diesen Versuch vorschlug, erinnerte an die analoge Wirkung von kochendem Wasser auf ein Hydrat. Es fand sich, daſs der Körper das Hydrat eines Kupferoxychlorids war — die Substanz, welche unter dem Namen Braunschweiger Grün, unter andern Umständen erhalten, bekannt ist. Die Analyse gab mir Resultate, die sich der Formel 3 Cu O, Cu Cl mehr nähern als der 4 Cu O, Cu Cl; aber die Gegenwart von kohlensaurem Salze in dem Präparate läſst mich im Zweifel über diesen Punkt, da ich die Untersuchung nicht wieder aufnehmen konnte. Bei diesem Vorgange wird die ganze Menge von unterchloriger Säure in Freiheit gesetzt.

$$4\,(Cu\,O\,N\,O_5) + 3\,(Ca\,O\,Cl\,O,\,Ca\,Cl) = 4\,(Ca\,O\,N\,O_5) + 3\,Cu\,O,\,Cu\,Cl + 2\,Ca\,Cl + 3\,Cl\,O.$$

Bleisuperoxyd wurde schon oft dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Bleizuckerlösung. Das Chlorid, welches sich auf diesem Wege beimischt, müſste also in Hyperoxyd verwandelt werden, wenn man Bleichkalk statt des Chlors anwendete. Bei Zusatz von freiem Kalk zu dem Bleichkalk und Anwendung von Wärme, erhält man eine fast farblose Verbindung von Bleisuperoxyd mit Kalk. Man löse 1 Pfund salpetersaures Bleioxyd in Wasser und setze zugleich mit 3 Aeq. Kalk 16 Pfund einer Bleichkalklösung von 1,08 specifischem Gewicht zu, erhitze die Mischung nach und nach bis zu 160° F. und rühre sie fünf Stunden lang häufig um, gieſse die Flüssigkeit ab, setze weitere 16 Pfund zu und erwärme noch drei Stunden weiter. Man erhält die Verbindung mit einer nur schwach braunen Färbung. Sie ist ganz unlöslich in Wasser und verändert sich beim Trocknen nicht an der Luft. Salpetersäure löst den Kalk und läſst krystallinisches Hyperoxyd von pechschwarzer Farbe zurück, die indessen durch bloſses Zerreiben in das Braun übergeht, welches das gewöhnliche Superoxyd zeigt. Es standen mir keine Mittel zu Gebot, um das Verhältniſs des Kalks in dieser Bleiverbindung zu bestimmen. Mit weniger als 2 Aeq. Kalk ist

Digitized by Google

die Verbindung nicht weifs. Der Ueberschufs von Kalk kann durch nachherigen Zusatz einer Säure nicht weggenommen werden, ohne das Salz zu färben.

Ich fand es bei diesen Versuchen bequem, eine Quantität von Kalkbrei dadurch zu bereiten, dafs man frisch gebrannten Kalk in kochendes Wasser eintrug, aufrührte, den Sand und die gröberen Theile absetzen liefs und das überstehende abgofs. Wenn das Ganze einige Zeit abgesessen war, wurde das Wasser abgegossen und der Kalkbrei in kleinen verkorkten Flaschen aufbewahrt. So hatte ich immer einen Aetzkalk zur Hand, dessen Gehalt ich kannte, frei von Sand und frei von Kohlensäure. Marmor, natürlicher Weise, entspricht am besten diesem Zweck.

Empfindliches Prüfungsmittel auf Mangan;
von *Demselben.*

In der Bildung des grünen mangansauren Alkalis besitzen wir eine Probe auf Mangan, die nichts zu wünschen übrig läfst. Diese Probe ist indessen nur mit der trocknen Substanz anwendbar. In dem Nachstehenden will ich ein Verfahren angeben, dieses Metall in einer Flüssigkeit nachzuweisen, welches an Empfindlichkeit dem auf trocknen Wege nicht nachsteht. Dieses Verfahren beruht auf der Bildung von Uebermangansäure und der dadurch bedingten intensiv rothen Färbung der manganhaltigen Lösung.

Erhitzt man Bleisuperoxyd mit verdünnter Salpetersäure und setzt alsdann eine Manganauflösung hinzu, so nimmt, selbst wenn man nur sehr wenig von der letzteren anwendet, die Flüssigkeit die intensiv purpurrothe Farbe der Uebermangansäure an, die

sehr leicht wahrnehmbar ist, so wie sich der Ueberschufs des Superoxyds zu Boden gesetzt hat.

Zehn Gran frischen Kalks erzeugten, in Salpetersäure gelöst und mit verdünnter Salpetersäure und Bleisuperoxyd erhitzt, eine Purpurfarbe, die ebenso intensiv war, als die unter denselben Umständen mit $^1/_{100}$ Gran schwefelsauren Manganoxyduls entstehende. Diese Kalksorte enthielte demnach annäherungsweise $^1/_{2000}$ ihres Gewichtes Mangan. Auch weifser Marmor wurde mittelst dieser Probe nicht manganfrei befunden.

Ueber die Art, in welcher Baumwolle sich mit Farbstoffen verbindet;

von *Demselben.*

Die, von chemischer Anziehung unabhängige, verbindende und zersetzende Wirkung poröser Körper, hat in den letzten Jahren besonders die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Wenn wir ein Stück Buchsbaumkohle, sagt Prof. Mitscherlich, unter das Mikroscop bringen, finden wir es aus Zellen zusammengesetzt, welche etwa $^1/_{2400}$ eines Zolls im Durchmesser haben. Beim Rothglühen erleidet die Form dieser Zellen keine Veränderung, da die Theilchen, aus denen sie besteht, keine Neigung zum Schmelzen besitzen. Ein Kubikzoll Buchsbaumkohle, einige Zeit mit Wasser gekocht, absorbirt davon $^5/_4$ seines Volums; diesen und anderen Datas zufolge wurde die Oberfläche der Poren zu 73 Quadratfufs berechnet.

Saussure beobachtete, dafs 1 Kubikzoll Buchsbaumkohle 35 Kubikzoll Kohlensäure absorbirte, und da die festen Theile der Kohle $^3/_8$ des Volums ausmachen, so mufsten diese 35 Kubikzoll

Digitized by Google

zu $^3/_8$ eines Zolls condensirt, oder was das nämliche, 56 Kubikzoll, unter gewöhnlichem Luftdruck, in einen Zoll zusammengepreſst werden. Kohlensäure aber wird bei 36,7 Atmosphären schon flüssig. Es müſste daher bei Saussure's Versuch, wo die Kohle mit einer Kraft von 56 Atmosphären wirkte, wenigstens ein Drittel des Gases in den Poren die flüssige Gestalt angenommen haben. Jeder andere poröse Körper hat dieselbe Eigenschaft mit der Kohle gemein. Rohe Seide, Leinwand, trocknes Hasel- und Maulbeerholz, obgleich sie nur eine kleine Menge Kohlensäure absorbiren, nehmen 70 — 100mal ihr Volum an Ammoniakgas auf und sächsischer Hydrophan, welcher fast reine Kieselerde ist, absorbirt 64mal sein Volum. Die Gase treten in keine Verbindung mit dem festen Körper ein, denn die Luftpumpe hebt die Vereinigung auf. Die Art, in welcher die Gase von der Oberfläche der festen Körper angezogen werden, ist der sehr ähnlich, in welcher diese auf in Wasser lösliche Substanzen wirken. Die Knochenkohle ist schon lange zum Entfärben der braunen Weinsäurelauge, des Zuckersyrups und einer Menge anderer organischen Substanzen im Gebrauch, und man hat gefunden, daſs der angezogene Farbstoff auf der Oberfläche haften geblieben, ohne irgend eine Einwirkung darauf auszuüben. Diese Thierkohle enthält dem Gewicht nach zehnmal soviel phosphorsauren Kalk als Kohlenstoff, und wenn ersterer von einer Säure hinweggenommen ist, hat sie das doppelte Entfärbungsvermögen eines gleichen Gewichts Beinschwarzes. Bussy, welcher die Wirkung dieser Kohlen einer besonderen Untersuchung unterworfen, belehrt uns, daſs, wenn Beinschwarz, nach der Ausziehung durch Säure, mit Potasche geglüht und diese nachher ausgewaschen wird, oder wenn man Blut, mit Potasche geglüht, wäscht, die zurückbleibende Kohle zwanzigmal mehr Syrup entfärbt als die rohe Knochenkohle. Thierkohle entzieht dem Kalkwasser Kalk, einer Lösung von zweifach Jodkalium das Jod und nimmt Metalloxyde aus ihrer Lösung in Ammoniak oder

Digitized by Google

Kali auf. Eine ausführliche Erörterung dieser merkwürdigen Thatsachen wäre nichts desto weniger ein Bedürfnifs. Mitscherlich nennt die wirkende Kraft eine Wirkung des Contacts oder Anziehung der Oberfläche; und er nimmt als Maafs der Kraft den Betrag der Oberfläche im Verhältnifs zur Masse. Auf der andern Seite theilt Saussure in seiner werthvollen Abhandlung über die Absorption der Gase uns den Umstand mit, dafs die Stücke der Buchsbaumkohle doppelt so viel atmosphärische Luft absorbiren als das Pulver. Das Pulvern jedoch ist nicht dazu gemacht, die Oberfläche zu verkleinern. Saussure erklärt es auf andere Weise, und seine Erklärung erscheint mit vielen Thatsachen im Einklang. Die Condensation in den Stücken, meint er, geht in den engen Zellen vor und ist dem Aufsteigen der Flüssigkeit in eine Capillarröhre analog. In beiden Fällen, bemerkt er, scheint die Kraft im umgekehrten Verhältnifs zu den Durchmessern der Poren oder Röhren zu stehen. Wenn wir einen solche Zellen enthaltenden Körper pulverisiren, erweitern, eröffnen und zerstören wir dieselben. Tannenkohle, deren Zellen erweitert sind, nimmt 4½mal ihr Volum gewöhnliche Luft auf, und Buchsbaumkohle mit kleineren Poren nimmt das 7½fache Gewicht auf. Korkkohle mit einem specifischen Gewicht von nur 0,1 absorbirt keine bemerkenswerthe Menge *):

---

*) Ein neues Beispiel von, wie es scheint, Capillaritätswirkung, beobachtete ich, seitdem diese Abhandlung geschrieben wurde — Ich hatte eine Quantität Kupferoxydul bereitet durch Kochen einer Kupferoxydlösung mit Zucker und ätzender Natronlauge. — Nach dem Waschen und Trocknen wurde das zusammenhängende Oxydul in etwa halbzolldicke Stücke zerbrochen und in einer Flasche auf die Seite gestellt. Nach 8 — 10 Monaten hatte es angefangen Sauerstoff zu absorbiren, nicht an der Aufsenfläche der Stücke, wo die Luft den freisten Zutritt hatte, sondern im Mittelpunkt, wo anfangs ein schwarzer Punkt auftrat, der nach und nach sich vergröfserte, bis nach einigen weiteren Monaten die dunklere Farbe an einigen Stellen der Aufsenseite hervortrat. Die dunkleren Parthieen lieferten mit ver-

Digitized by Google

Es scheint mir, dafs viele Operationen des Färbers von dem Einflufs der Oberfläche oder der von Saussure genannten Capillarwirkung abhängen. Die mikroscopische Prüfung der Baumwollefäden von Herrn Thomson von Glitheroe und Herrn Bauer zeigt, dafs diese aus durchsichtigen glasähnlichen Röhren bestehen, die, wenn unreif, cylindrisch, wenn im reifen Zustand von einem Ende bis zum anderen in der Mitte zusammengedrückt erscheinen, so dafs es aussieht, wie wenn getrennte Röhren auf beiden Seiten der gedrückten Faser sich befänden. Die Seitenröhren erlauben das Durchdringen des Wassers, sie müssen defswegen porös seyn; aber die Form, oder nur die Existenz derselben kann nur mittelst einer sehr starken Vergröfserung entdeckt werden. In vielen Operationen der Färberei und Kattundruckerei wird die mineralische Basis, in einer flüchtigen Säure gelöst, auf die Baumwolle getragen. Diese Lösung läfst man auf dem Zeuge trocknen und in kurzer Zeit ist das Salz zersetzt, gerade so, wie wenn es unter ähnlichen Umständen, ohne Dazwischenkunft der Baumwolle geschehen würde. Während der Zersetzung des Salzes entweicht seine Säure und das Metalloxyd adhärirt so fest auf der Faser, dafs es der Einwirkung des Wassers selbst beim starken Waschen widersteht. So wirkt essigsaure Alaunerde und fast in derselben Art und Weise das essigsaure Eisen. Bei der Baumwolle, kann die Wirkung nur mechanisch seyn, und ich werde versuchen zu zeigen, dafs das Anhaften nur sich auf das Innere der Röhren beschränkt, oder auf die unsichtbaren Durchgänge, welche hindurchführen. Das Metalloxyd durchdringt die Röhren im gelösten Zustande

---

dünnter Salzsäure eine grüne Auflösung, während die rothen äufseren damit das weifse Chlorür bildeten. — Eine andere Portion des Oxyduls, die einen verschiedenen Agregatzustand besafs, zeigte diese Farbenänderung nicht, so wenig wie eine Parthie des ersteren, die während derselben Zeit mit Wasser feucht erhalten wurde. W. C.

Digitized by Google

und würde durch das feine Filter gehen, wenn es nicht durch die Zersetzung seines Salzes in ein unlösliches Pulver verwandelt würde. Wenn ein Stück Cattun, welches in dieser Beziehung aus inwendig mit Metalloxyd gefüllten Beuteln besteht, alsdann mit Krapp- oder Blauholz gefärbt und dadurch roth oder schwarz wird, so beruht die Wirkung nur auf der chemischen Anziehung zwischen der mineralischen Materie in dem Zeuge und organischen in dem Färbegefäfse, welche miteinander die entstandene rothe oder schwarze Verbindung bilden; eine Eigenthümlichkeit chemischer Natur des anfangs mit dem Cattun verbundenen mineralischen Stoffs kommt hierbei nicht in Rechnung. Der Procefs des Reinigens in kochenden Flüssigkeiten und in dem Waschrade, welchem der mit den verschiedenen Beizmitteln gedruckte Cattun unterworfen ist, dient (abgesehen von der chemischen Wirkung des Kuhdüngers) dazu, die Theile des Metalloxyds, welche an der Aufsenseite der Röhren haften blieben und die durch das angewandte Verdickungsmittel mehr oder weniger festhaften, wegzunehmen. Diese hier gegebene Ansicht ist, in einiger Hinsicht, die alte mechanische Färbetheorie von Macquer Hellot und le Pileur d'Apligny vor der Zeit Bergmanns. Mit dem mikroscopischen Ansehen der Baumwolle unbekannt schlofs d'Apligny dennoch, dafs, da keine vegetabilische Substanz wachsen kann, ohne eigens dazu bestimmte Saftgefäfse zu besitzen, die Baumwollefasern im Innern hohl seyen. Von der Wolle sagt er, die Seiten der Röhren müfsten ihrer ganzen Länge nach siebartig mit einer unendlichen Menge von Seitenporen versehen seyn. Wir können hieraus entnehmen, dafs er das Färben bestehend betrachtete erstens aus dem Hinwegnehmen einer in diesen Poren enthaltenen Marksubstanz und aus dem nachherigen Ablagern von Theilchen fremder Farbstoffe. Bergmann aber in seiner Abhandlung über den Indigo, 1776, übergeht alles dieses und legt der Baumwolle eine Wahlanziehungskraft bei, durch welche alle Färbeerscheinungen blofs

chemischen Principien untergeordnet werden. Macquer nahm bald die chemische Theorie an, welche von Berthollet dann noch schärfer ausgebildet ward, dem alsdann Dufay, Hellot und Macquer in der Verwaltung der mit Chemie zusammenhängenden Künste folgten. Berthollet folgten alle, so weit ich es weifs, welche seitdem über diesen Gegenstand geschrieben haben, ohne dafs etwas einem Beweis ähnliches darüber geliefert worden wäre; wenn wir jedoch betrachten, dafs die chemische Affinität nur Verbindungen zu bestimmten Atomen zuläfst, und folglich Zerstörung aller vegetabilischen Structur nöthig ist, dafs ferner Baumwolle ohne Verletzung der Faser und durch chemische Mittel wieder entfärbt werden kann, so finden wir, dafs die Vereinigung der Baumwolle mit ihrem Farbestoff auf andere Weise als vermittelst chemischer Affinität erklärt werden mufs. In einzelnen Processen, wie wir später sehen werden, wird eine gewisse Attraction ausgeübt, aber sie ist mit der Struktur in Zusammenhang, und defswegen mehr mechanischer als chemischer Natur. Wenn man mit einem kräftigen Mikroscop eine Baumwollenfaser untersucht, die entweder mit Indigo, Eisenoxyd, chromsaurem Bleioxyd oder dem gewöhnlichen Roth gefärbt ist, so scheint die Farbe so gleichförmig vertheilt, dafs man nicht unterscheiden kann, ob die Röhrenwandungen durch und durch gefärbt sind, oder ob der Farbestoff nur die innere Oberfläche bekleidet.

Wir haben weiter noch die grofse Aehnlichkeit, in welcher die Farbstoffe in den Pflanzen vorkommen, zur Unterstützung dieser Ansicht. »Das Zellgewebe,« sagt Dr. Lindley in seiner Einleitung in die Botanik, »besteht im Allgemeinen aus kleinen Blasen oder Gefäfsen von verschiedener Form, die in Massen aneinanderhängen. Es ist durchsichtig und in den meisten Fällen farblos, wenn es anders erscheint, so ist seine Farbe durch darin enthaltene Stoffe bedingt. Die Gefäfse des Zellgewebes sind ohne alle sichtbare Oeffnungen, da sie jedoch Flüs-

sigkeiten mit Schnelligkeit durchdringen lassen, so ist es gewiſs, daſs sie unsichtbare Poren besitzen. Die prächtigen Farben der Vegetabilien, das Weiſs, Blau, Gelb, Scharlachroth und andere Farben der Blumenkrone, das Grün der Rinde und Blätter besteht nicht in einer Verschiedenheit in der Farbe der Zellen selbst, sondern in dem verschiedenartigen Farbstoffe, welchen sie enthalten. An dem Stengel der Gartenbalsamine ist eine einzelne rothe Zelle häufig von farblosen umgeben. Untersucht man das rothe Bläschen, so findet man es mit Farbstoff angefüllt, von dem die andern entblöſst sind. Das glänzende atlasartige Ansehen vieler reich gefärbten Blumen hängt von der Farblosigkeit des Ueberzugs ab. So findet man bei Thysanotus fascicularis die Blumen von einem tiefen glänzenden Violett und einem merkwürdigen Atlasglanz, eine Erscheinung, welche dadurch entsteht, daſs jede Zelle einen einzelnen Tropfen einer gefärbten Flüssigkeit enthält, der durch die weiſsliche Membrane durchschimmert und jenen flimmernden Glanz verursacht.« Die Baumwolle ist ein Zellensystem selbst, und die Holzsubstanz aller dieser verschiedenen Formen von Gefäſsen hat dieselbe Zusammensetzung.

Ich habe oben auf eine andere Klasse von Färbeprocessen angespielt, bei welchen die Wirkung einer chemischen Affinität ähnlicher ist. Ich meine die, bei welchen reine Baumwolle in verschiedene Flüssigkeiten eingetaucht, diesen manchfaltige Bestandtheile entzieht. Die Indigküpe ist eine durchsichtige Lösung von braungelber Farbe, bestehend aus desoxydirtem Indig mit Kalk verbunden und selten mehr als $^1/_{500}$ ihres Gewichts Farbstoff enthaltend. Durch bloſses Eintauchen von Baumwolle in diese Flüssigkeit, schlägt sich der Indig in seinem gelben Zustand darauf nieder und die Quantität steht bis zu gewissen Grenzen mit der Dauer des Eintauchens im Verhältniſs und alles, was nun noch gethan zu werden braucht, um Blau zu erhalten, ist, sie der Luft auszusetzen. Hier übt eine indifferente poröse Sub-

stanz eine Kraft aus, welche die chemische Affinität überwiegt; aber die gebildete Mischung von Baumwolle mit Indig besitzt keine Charaktere einer chemischen Verbindung. Wir können nur in dieser Wirkung dieselbe Kraft wieder erkennen, welche die Thierkohle fähig macht, ähnliche Flüssigkeiten zu entfärben.

Wir haben ebenso gesehen, dafs Kohle Metalloxyde ihren Lösungen in Alkalien entzieht. Baumwolle hat dieselbe Kraft, und sie wird in ausgedehntem Mafsstabe gebraucht, um mit gelbem und rothem chromsaurem Bleioxyd zu färben. Wenn Kalk im Ueberschufs zu Bleizuckerlösung gesetzt wird, so löst sich bei einer beträchtlichen Verdünnung das niedergeschlagene Bleioxyd wieder auf und bildet eine schwache Lösung von Bleioxyd-Kalk. Wenn ein Stück Baumwolle in die Lösung getaucht wird, eignet es sich das Blei an, und wenn es danach in eine Lösung von Chromsäure gebracht wird, wird es zu chromsaurem Bleioxyd. Dieselbe Kraft befähigt die Baumwolle, basische Salze von Eisen und Zinn aufzunehmen, bei dem Eintauchen in gewisse Lösungen dieser Metalle, und manche andere Beispiele, die **Berzelius** der katalytischen Kraft unterstellt, sind denen bekannt, welche mit der Färbekunst vertraut sind. Es schien mir interessant, den Betrag der Oberfläche der Baumwolle mit derjenigen der geringeren Arten Holzkohle zu vergleichen. Ich bin durch die Güte des Hrn. **Balfour**, welcher mich mit den nöthigen mikroscopischen Beobachtungen unterstützt hat, im Stande, folgende Berechnungen zu geben. Die Faser der New-Orleans-Wolle variirt gewöhnlich von $^1/_{1500}$ bis $^1/_{2000}$ eines Zolls im Durchmesser. Etwa vierzig dieser Fasern machen einen Faden Garn Nro. 38 (38 Stränge auf 1 Pfund). Gewöhnliches Druckzeug hat im gebleichten Zustand 439 Längenfufse an Faser oder 10,6 Quadratzoll äufsere Faseroberfläche in einem Quadratzoll, welcher fast einen Grein wiegt. Es ist leicht, das 210fache dieses Zeuges bis zur Dicke eines Zolls zusammenzupressen.

Es hat dann ein specifisches Gewicht von 0,8. Ein Cubikzoll hat 94165 Längenfufse in den Höhlungen und 16,8 Fufs äufsere Oberfläche, oder wenn wir die innere dazu nehmen, über 30 Quadratfufs Faseroberfläche in einem Cubikzoll geprefsten Cattuns. Die Buchsbaumkohle hat, wie wir gesehen haben, 73 Quadratfufs auf einen Zoll mit einem specifischen Gewicht von 0,6.

Analyse des Billiner Sauerbrunnens (Josephsquelle);
von *Jos. Redtenbacher*.

Das Wasser des Billiner Sauerbrunnens ist klar, stark perlend, von angenehm prickelndem, salzigen Geschmacke. Seine Temperatur ist constant 9,5° C.

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Ein Fläschchen mit genau eingeriebenem Stöpsel wurde mit destillirtem Wasser von 15° C. gefüllt, das enthaltene Wasser wog = 271,268 Grm., ebenso mit Billinerwasser gefüllt, wog dasselbe 272,975 Grm. Das specifische Gewicht des Billiner Wassers ist also = 1,0063.

Qualitative Analyse.

Beim Stehen an der Luft, oder beim Erwärmen, trübt sich das Wasser unter reichlicher Entwickelung kohlensauren Gases, beim Kochen scheidet sich ein nicht unbedeutender, ganz weifser Niederschlag ab; das Wasser schmeckt und reagirt nun stark alkalisch. Die qualitative Analyse zerfällt daher:

1. in die beim Kochen herausfallenden,
2. in die gelöst bleibenden Bestandtheile.

Digitized by Google

A. *Ermittelung der Basen.*

I. Untersuchung des beim Kochen entstandenen Niederschlags.

Der Niederschlag wurde mit Salzsäure übergossen, in welcher er sich unter starkem Aufbrausen rasch auflöste, die Auflösung wurde dann mit Salpetersäure etwas erwärmt.

1) Ammoniak zu einem Theil dieser Flüssigkeit gesetzt, gab einen flockig gelben Niederschlag, dieser wurde abfiltrirt, in Salzsäure wieder gelöst, mit Kalihydrat im Ueberschufs versetzt und gelinde erwärmt.

Es entstand ein rostfarbener Niederschlag = Eisenoxyd. Die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt und mit Ammoniak gefällt, gab einen weifsen, gelatinösen Niederschlag = Thonerde.

2) Oxalsaures Ammoniak gab in der von 2) abfiltrirten Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag = Kalkerde.

3) Phosphorsaures Natron gab in der von 1) abfiltrirten Flüssigkeit einen krystallinischen Niederschlag = Bittererde.

Weil diese Basen sich beim Kochen des Mineralwassers als unlöslich abschieden, so waren sie in der Verbindung mit Kohlensäure im Mineralwasser gelöst.

4) Der Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde (2) wurde durch Glühen in kohlensaures, durch Salpetersäure in salpetersaures Salz verwandelt, eingedampft, vollkommen getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Er löste sich vollständig, — Abwesenheit von Strontian.

5) Das Eisenoxyd von 1) wurde vor dem Löthrohr mit Borax und Soda untersucht; es zeigte ganz schwache Spuren von Mangan.

II. Untersuchung des gekochten und filtrirten Wassers.

Das gekochte und filtrirte Wasser zeigte stark alkalische

Reaction, entsprechend einem Gehalt an kohlensaurem Alkali, welcher Gehalt alle dadurch fällbaren Basen ausschliefst.

1) Der trockne Salzrückstand nach dem Verdampfen des Wassers zeigte vor dem Löthrohr die Reaction der Natronsalze = Natron.

2) Dieser Rückstand mit Salzsäure gesättigt und abgedampft, gab mit Platinchlorid und Alkohol versetzt, die Kalireaction = Kali.

3) Eine andere Menge gekochten Wassers wurde mit phosphorsaurem Natron zur Trockne verdampft.

Beim Wiederauflösen der Salzmasse in Wasser blieb ein weifses leichtes Pulver ungelöst zurück, welches sich wie phosphorsaures Natronlithion verhielt = Lithion.

B. *Auffindung der Säuren.*

1) Die Gegenwart der Kohlensäure bedurfte keines speciellen Versuchs.

2) Das mit Salpetersäure übersättigte Wasser gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen weifsen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag = Chlor.

3) Eine gröfsere Menge des Niederschlags 2) wurde vorsätzlich bis auf einen kleinen Rest in Ammoniak gelöst, das ungelöste zurückgebliebene war ebenfalls selbst in verdünntem Ammoniak leicht löslich und zeigte keine Spur von Brom und Jod.

4) Das mit Säure übersättigte Wasser gab mit Chlorbarium einen reichlichen Niederschlag, der in Wasser und Säuren unlöslich war = Schwefelsäure.

5) Die Thonerde von 1) wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit so viel Weinsäure versetzt, dafs Ammoniak keinen Niederschlag darin hervorbrachte. Zu dieser ammoniakalischen Flüssigkeit wurde eine Auflösung von Chlorammonium-Magnesium hinzugesetzt, wodurch ein weifser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia entstand = Phosphorsäure.

6) Ein Theil des Mineralwassers wurde mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft und wieder gelöst, wobei ein weifses, in kohlensaurem Natron lösliches Pulver zurückblieb = Kieselerde.

Quantitative Analyse.

I. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Eine gewogene Menge Mineralwasser wurde mit Salzsäure übersättigt, bis zur gänzlichen Vertreibung der Kohlensäure erwärmt, mit Chlorbarium gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgesüfst und gewogen.

Es wurden zwei Versuche gemacht.

I. 272,975 Grm. Wasser gaben 0,397 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1364 Grm. Schwefelsäure oder in 10000 Theilen = 4,999

II. 545,95 Grm. Wasser gaben 0,869 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2987 Schwefelsäure oder in 10000 Theilen Wasser = 5,471

Summa = 10,470

Mittel daraus = 5,235.

II. *Bestimmung des Chlors.*

Eine andere Menge Mineralwasser wurde mit Salpetersäure übersättigt, bis zum gänzlichen Vertreiben der Kohlensäure erwärmt und dann mit salpetersaurer Silberlösung gefällt. Es wurden zwei Versuche gemacht.

I. 545,95 Grm. Wasser gab. 0,503 Grm. Chlorsilber = 0,1241 Chlor in 10000 Thln. = 2,273

II. 545,95 Grm. Wasser gaben 0,518 Grm. Chlorsilber = 0,1278 Chlor in 10000 Theilen = 2,341

Summa = 4,614

Mittel = 2,307.

Digitized by Google

III. Bestimmung der Kalkerde.

Mit Säuren übersättigtes, durch Kochen von Kohlensäure und durch Ammoniak von Eisenoxyd und Thonerde befreites Wasser, wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Drei Bestimmungen gaben

I. 545,95 Grm. Wasser gaben 0,225 Grm. kohlensauren Kalk in 10000 Theilen = 4,121

II. 2729,75 Grm. Wasser gaben 1,007 Grm. kohlensauren Kalk in 10000 Theilen = 3,689

III. 272,975 Grm. Wasser gaben 0,1163 Grm. kohlensauren Kalk in 10000 Theilen = 4,261

Summa = 12,071

kohlensaure Kalkerde im Mittel = 4,0236
darin Kohlensäure = 1,7568
darin Kalkerde = 2,2668.

IV. Bestimmung der Bittererde.

Das Filtrat von der oxalsauren Kalkerde wurde mit phosphorsaurem Natron versetzt und längere Zeit erwärmt.

I. 545,95 Grm. Wasser gaben 0,114 Grm. phosphorsaures Magnesiasalz, entsprechend 0,0864 kohlensaurer Magnesia in 10000 Theilen = 1,5833

II. 272,975 Grm. Wasser gaben 0,046 Grm. phosphorsaures Magnesiasalz, entsprechend 0,0349 kohlensaurer Magnesia in 10000 Theilen = 1,278

Summa = 2,861

kohlensaure Magnesia im Mittel = 1,4305
darin Kohlensäure = 0,7390
darin Magnesia = 0,6915.

V. Bestimmung des Eisens.

Das Billiner Mineralwasser enthält sehr wenig Eisen, so wenig, dafs nicht einmal an der Fassung der Quelle sich Ocker absetzt. Nimmt man nur 200 — 300 Grm. zur Bestimmung dieser Base, so erhält man nur eine Menge Eisenoxyd von einigen Milligrammen, welche zu wenig sind, um sichere Bestimmung zuzulassen. Nimmt man zur Bestimmung des Eisens das Wasser, wie es aus den versendeten Krügen kommt, so erhält man ebenfalls zu wenig Eisen, weil ein Theil desselben sich im Krug als Eisenoxydhydrat zu Boden schlägt.

Man mufs daher den ganzen Inhalt eines Kruges zu einer Bestimmung nehmen und den Rest des Eisenoxydhydrats aus dem Krug mit Salzsäure herauswaschen. Auf die Art behandeltes Wasser wurde mit Salpetersäure gekocht, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und mit Kalihydrat gefällt.

I. 2729,75 Grm. Wasser gaben 0,010 Grm. Eisenoxyd in 10000 Theilen = 0,03289

II. 2729,75 Grm. Wasser gaben 0,029 Grm. Eisenoxyd in 10000 Theilen = 0,09538

Summa = 0,12827

daraus das Mittel = 0,06413

entsprechend in 10000 Theilen kohlens. Eisenoxydul = 0,0937

darin Kohlensäure = 0,0362.

VI. Bestimmung der Thonerde.

Die von Eisenoxyd abfiltrirte Kaliflüssigkeit, welche die Thonerde gelöst hatte, wurde mit Salzsäure gesättigt und die Thonerde mit Ammoniak gefällt. Wie aus der qualitativen Analyse hervorging, enthielt diese Thonerde Phosphorsäure, welche der geringen Menge halber nicht bestimmt werden konnte.

I. 2729,75 Grm. Wasser gaben 0,033 Grm. Thonerde in 10000 Theilen = 0,1209

II. 2729,75 Grm. Wasser gaben 0,013 Grm. Thonerde in 10000 Theilen = 0,0476

Summa = 0,1685

in 10000 Theilen an basisch-phosphorsaurer Thonerde im Mittel = 0,0843.

VII. *Bestimmung der Kieselerde.*

I. 2729,75 Grm. Wasser gaben 0,06 Grm. Kieselerde in 10000 Theilen = 0,2454

II. 2729,75 Grm. Wasser gaben 0,106 Grm. Kieselerde in 10000 Theilen = 0,3883

Summa = 0,6337

Mittel = 0,3169.

VIII. *Bestimmung aller fixen Bestandtheile.*

1910,825 Grm. Wasser wurden in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die rückständige Salzmasse bei 100° C. getrocknet, wog = 9,817 Grm. Diefs gäbe in 10000 Theilen = 51,376 Theile festen Rückstand. Allein es war beinahe unmöglich, diesen festen Rückstand im Wasserbade von allem Wasser zu befreien, was schon das veränderliche Gewicht bei verschiedenen Wägungen anzeigte. Der feste Salzrückstand wurde daher über der Lampe schwach erhitzt, damit das Wasser ganz und gar, aber keine Kohlensäure der Basen vertrieben werde. Er wog nun 9,534 Grm. in 10000 Theilen = 49,895 Theile.

Dieser gewogene feste Rückstand wurde nun wieder mit Wasser aufgekocht und die löslichen alkalischen Salze von den unlöslichen Erden abfiltrirt, abgedampft, geglüht und gewogen, gab 8,322 Grm. oder in 10000 Theilen = 43,552 Theile.

Nun wurde er mit Salzsäure gesättigt, eingedampft, geglüht

und gewogen, ergab 8,943 Chlormetalle und schwefelsaure Salze = in 10000 Theilen 46,802.

IX. *Bestimmung des Chlornatriums.*

In II wurde gefunden, dafs 10,000 Theile Wasser 2,307 Chlor enthalten. Dasselbe ist lediglich an Natrium gebunden, man mufs daher aus der Menge des Chlors die des Chlornatriums berechnen.

2,307 Grm. Chlor entsprechen 3,823 Chlornatrium, daher in 10000 Theilen 3,823.

X. *Bestimmung des Kalis.*

2633,1 Grm. Wasser wurden durch Kochen aller dadurch unlöslich werdenden Salze befreit, das Filtrat wurde in schwefelsaure Salze, durch essigsauren Baryt in essigsaure Salze, durch Glühen in kohlensaure und durch Salzsäure in Chlormetalle verwandelt. Die Auflösung der Chlormetalle wurde mit Platinchlorid versetzt, abgedampft und mit Alkohol behandelt. Es blieben 0,9447 Grm. Kaliumplatinchlorid zurück, diese entsprechen 0,18265 Grm. Kali oder 0,3378 schwefelsauren Kali; daher in 10000 Theilen = 1,283 schwefelsauren Kali. Darin in 10000 Theilen = 0,589 Schwefelsäure.

XI. *Bestimmung des schwefelsauren Natrons.*

Nach 1) enthalten 10000 Theile Wasser = 5,235 Schwefelsäure
an Kali sind davon gebunden = 0,589, daher verbleiben an schwefelsaurem Natron = 4,646 Theile.

Damit aber 4,646 Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Natron verwandelt werden, bedürfen sie 3,624 Natron und bilden somit in 10000 Theilen 8,269 Theile schwefelsaures Natron.

Digitized by Google

XII. Bestimmung des Lithions.

I. 1833,4 Grm. Wasser gab. 0,094 Grm. phosphorsaures Lithionsalz, entsprechen Lithion in 10000 Theilen = 0,0635

II. 1910,125 Grm. Wasser gaben 0,132 Grm. phosphorsaures Lithionsalz, daher an Lithion in 10000 Theilen = 0,0855

Summa = 0,149

Lithion im Mittel = 0,0745

dazu Kohlensäure = 0,1134

also in 10000 Theilen kohlensaurem Lithion = 0,1879

in 10000 Theilen entsprechend einer Menge Chlorlithion = 0,3282.

XIII. Bestimmung des kohlensauren Natrons.

Nach VIII wurden die Alkalien durch Salzsäure in Chlormetalle zum Theil verwandelt und sammt den schwefelsauren Salzen zur Trockne gebracht und gewogen, sie gaben in 10000 Theilen = 46,802

Darunter befanden sich :

laut IX	Chlornatrium	=	3,823
» X	schwefelsaures Kali	=	1,283
» XI	schwefelsaures Natron	=	8,269
» XII	Chlorlithium	=	0,328
	Zusammen	=	13,703

von obiger Salzmasse abzuziehende Salze = 13,703

Also die dem kohlensauren Natron entsprechende Menge Chlornatriums = 33,099.

Diesen 33,099 Chlornatrium entsprechen aber 30,085 Theile kohlensaures Natron.

Darin 12,447 » Kohlensäure.

Ferner 17,638 » Natron.

XIV. *Controlle über die Menge der festen Bestandtheile.*

Nach VIII gaben 1910,825 Grm. Wasser zur Trockne gebracht 0,534 Grm. oder 49,895 in 10000 Theilen festen Rückstand. Die Analyse gab = 49,598 in 10000 Theilen an festen Bestandtheilen, ferner gaben diese festen Bestandtheile 8,322 Grm. lösliche Alkalien = in 10000 Theilen 43,552.

Die Analyse gab aber an in Wasser löslichen Salzen = 43,648 in 10000 Theilen.

Die Uebereinstimmung der Versuche ist so grofs als sie bei derlei Untersuchungen möglich ist.

XV. *Bestimmung der ganzen Menge der Kohlensäure.*

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde ein Stechheber von bekanntem Inhalt an der Quelle selbst unter Wasser gefüllt und der ganze Inhalt in eine Flasche entleert, welche eine Auflösung von Chlorbarium und Ammoniak enthielt. Der gefällte kohlensaure Baryt wurde abfiltrirt und gewogen.

I. Versuch 320 Cubikcentimeter = 322,014 Grm. Wasser gaben = 7,9253 Grm. Barytsalz.

II. Versuch 320 Cubikcentimeter = 322,014 Grm. Wasser gaben = 7,844 Grm. Barytsalz.

Von dem Niederschlag des Versuchs I wurden genau gewogene Mengen in einer graduirten Glasglocke über Quecksilber zerlegt.

I.	1,5295 Grm.	Barytsalz	gaben	160	C.-Centimeter	Kohlensäure
II.	1,5115	„	„	152	„	„
III.	1,5005	„	„	160	„	„
	4,5415 Grm.	Barytsalz	gaben	472	C.-Centimeter	Kohlensäure.

Die ganze beim Versuch I erhaltene Barytsalzmasse enthielt also = 823,68 Cubikcentimeter Kohlensäure bei 15° C. und bei einem auf 0° C. reducirten Barometerstand von = 753,11^{mm} oder nach angebrachter Reduction auf 0° C. und 760^{mm}, gab

Digitized by Google

der erste Versuch 773,844 C.C. Kohlensäure, entsprechend 1,532 Grm. oder in 10000 Theilen 47,576 Gewichtstheile Kohlensäure.

Der Versuch II gab bei Behandlung des Barytsalzes auf dieselbe Weise in 7,844 Grm. Barytsalz 819,64 C.-Centimeter Kohlensäure bei 15° C. und 752,18^{mm} auf 0° C. und 760^{mm} Barometer = 769,1 C.-Centimeter Kohlensäure = 1,5227 Grm. oder in 10000 Theilen 47,287 Theile.

I. Versuch	gab	in	10000	Theilen	Kohlensäure	=	47,576
II.	"	"	"	"	"	=	47,287
					Summa	=	94,863

in 10000 Theile Kohlensäure im Mittel = 47,431.

XVI. *Bestimmung der freien Kohlensäure.*

Nach den im vorhergehenden gemachten Bestimmungen enthielten die verschiedenen kohlensauren Salze in 10000 Theilen folgende Mengen Kohlensäure :

laut XIII	kohlensaures	Natron	enthält	an	Kohlensäure	=	12,447
" XII	"	Lithion	"	"	"	=	0,113
" III	"	Kalk	"	"	"	=	1,757
" IV	"	Bittererde	"	"	"	=	0,739
" V	"	Eisenoxydul	"	"	"	=	0,036

Es waren also an einfache Carbonate gebundene Kohlensäure = 15,092

In 10000 Theilen Wasser ganze Menge der Kohlensäure = 47,431
gebundene Kohlensäure der Carbonate = 15,092

Daher bleiben freie Kohlensäure in 10000 Thl. Wasser = 32,339.

Nach dem specifischen Gewichte des Wassers sind 10000 Theile Mineralwasser = 9937,461 C.-Centimeter und 32,339 Grm. Kohlensäure gaben 1633,46 C.-Centimeter; diese betragen aber bei der Temperatur der Quelle 9,5° C. = 16900,1 C.-Centimeter, d. h. es enthalten

10000 Raumtheile Wasser 17007,4 Raumtheile Kohlensäure

oder in einem Raumtheil Wasser 1,7 Raumtheile Kohlensäure. Allein sämmtliche oben gefundene kohlensaure Salze sind im Mineralwasser als doppelt kohlensaure Salze enthalten; die Basen derselben enthalten also die doppelte Menge der oben gefundenen Kohlensäure 2 + 15,092 = 30,184 Theile.

Gesammtgehalt der Kohlensäure in 10000 Theilen	= 47,431
an Bicarbonate gebundene Kohlensäure	= 30,184
also freie in Wasser gelöste Kohlensäure	= 17,247.

10000 Grm. Mineralwasser füllen den Raum von 9937,46 C.-Centimeter aus, diese enthalten 17,247 Grm. oder 8711,57 C.-Centimeter, bei der Temperatur der Quelle = 9,5° C. aber 9013,6 Cubikcentimeter; es enthalten also 10000 Raumtheile Wasser 9070,8 Raumtheile Kohlensäure, oder 1 Raumtheil 0,9 Raumtheile Kohlensäure.

Kaltes Wasser löst 1 Volum Kohlensäure auf. Das Billiner Mineralwasser enthält also etwas weniger Kohlensäure, als darin aufgelöst seyn könnte.

Bestandtheile des Billiner Mineralwassers (Josephsquelle).

	In 10000 Thl.	In 12 Uncen = 1 med. Pfd od. 5760 Granen.
Schwefelsaures Kali	1,283	0,739
„ Natron	8,269	4,763
Chlornatrium	3,823	2,202
Kohlensaures Natron	30,085	17,330
„ Lithion	0,188	0,108
„ Kalk	4,024	2,317
„ Magnesia	1,431	0,824
„ Eisenoxydul	0,094	0,060
Basisch-phosphorsaure Thonerde . .	0,084	0,049
Kieselsäure	0,317	0,183
Summa der fixen Bestandtheile . . .	49,598	
An Bicarbonate gebundene Kohlensäure	15,092	
Freie Kohlensäure	17,247	
Summa aller Bestandtheile	81,937	

Der Billiner Sauerbrunnen ist schon mehrmals untersucht worden, im Jahre 1808 vom Hrn. Bergrath Reufs, im Jahre 1827 vom Prof. Steinmann, und im Jahre 1830 von Struve. Es ist merkwürdig, wie im Verlaufe von 37 Jahren die Gesammtmenge der fixen, so wie der einzelnen Hauptbestandtheile unverändert geblieben ist.

Es fanden sich in 10000 Theilen des Billiner Sauerbrunnens:

Analytiker.	Summa der fixen Bestandtheile.	Schwefelsäure an Basen gebunden.	Chlornatrium.	Kohlensaures Natron.	Kohlensaurer Kalk.	Kohlensaure Magnesia.
Bergrath Reufs 1808	51,210	5,480	3,890	33,53	3,470	1,73
Steinmann 1827	51,040	5,183	3,811	31,18	3,076	2,57
Struve 1830	49,711	5,552	3,755	29,60	3,991	1,56
Redtenbacher 1845	49,895	5,235	3,823	30,09	4,024	1,43

Wenn man diese Zahlen miteinander vergleicht, so kann man sich im allgemeinen nur über die Unveränderlichkeit dieses Sauerbrunnens verwundern.

Die Menge der fixen Bestandtheile hat sich, die Bestimmungen als richtig vorausgesetzt, seit 37 Jahren nur um $^1/_{10000}$ geändert, die Menge der Schwefelsäure, des Chlornatriums, des kohlensauren Kalkes ist beinahe unverändert geblieben, die Menge des kohlensauren Natrons selbst hat sich kaum geändert, wenn man bedenkt, dafs im Jahre 1808 Bergrath Reufs noch nicht jene vervollkommten analytischen Methoden besafs, welche wir jetzt gebrauchen.

Der Ausspruch Plinius's: tales sunt aquae, qualis est terra, hat, wie durch so viele andere, auch durch die Analyse dieses Sauerbrunnens den Beleg gefunden, dafs er nämlich als das Resultat der Auslaugung des Billiner Phonoliths durch kohlensaure Wasser anzusehen sey, wie schon Struve durch schöne Versuche bewiesen hat.

Digitized by Google

Ueber die Präcipitation verschiedener organischer und unorganischer Stoffe durch thierische Kohle;

von *Fr. Weppen.*

Es ist bekannt, dafs die thierische Kohle eine Menge ganz verschiedenartiger Farbstoffe aus ihren Auflösungen niederschlägt. Gerade die Verschiedenheit der präcipitirten Substanzen liefs vermuthen, dafs sich jene Wirkung der Kohle noch weiter erstrecken werde, als blofs auf Farbstoffe. Diese Vermuthung hat sich bestätigt: auch bittere Stoffe, Harze und gerbstoffhaltige Substanzen werden von der thierischen Kohle niedergeschlagen.

Ueber die zu den folgenden Versuchen angewendete thierische Kohle bemerke ich, dafs sie durch wiederholtes Auskochen von Beinschwarz mit Salzsäure erhalten, vollständig ausgewaschen und gelinde geglüht worden war.

I. Organische Stoffe.

1) *Bittere Stoffe.*

Es wurden jedesmal 10 Gran der Substanz mit 2 Unzen kochendem Wasser übergossen und der filtrirte Aufgufs so lange mit Kohle geschüttelt, bis der bittere Geschmack sich gänzlich verlor.

Namen des bitteren Stoffs.	Quantität der Kohle.
Wermuth	30 Gran
Coloquinten	30 „
Gentianwurzel . . .	20 „
Columbowurzel . .	10 „
Quassia	30 „
Cascarillrinde . . .	30 „
Bitterklee	30 „

Eine Auflösung von 3 Gran Aloeextract in 2 Unzen Wasser wurde durch 40 Gran Kohle ganz geschmacklos.

Digitized by Google

2) *Harze.*

Eine Drachme der officiellen Guajac-Harztinctur und der Jalappentinktur wurde mit eben so viel Alkohol verdünnt. Es bedurfte nun für jene 13, für diese 25 Gran Kohle, um das darin enthaltene Harz so weit zu fällen, dafs durch Zusatz von Wasser eine kaum merkliche Trübung entstand.

3) *Adstringirende Stoffe.*

Eine Auflösung von 1 Gran Galläpfelextract in einer halben Unze Wasser bedarf 20 Gran, von einem halben Gran reinem Gerbstoff in eben so viel Wasser 10 Gran, ein Aufgufs von 10 Gran Ratanhawurzel und eben so viel Chinarinde in zwei Unzen Wasser bedarf 20 Gran Kohle, um dann nicht mehr auf Eisensalze zu reagiren.

II. Unorganische Stoffe.

Dafs die thierische Kohle gewisse Metallsalze aus ihren Auflösungen in Wasser oder Weingeist niederschlägt, ist eine schon länger bekannte Thatsache. Ich habe gefunden, dafs sich diese Wirkung wahrscheinlich auf alle Metallsolutionen erstreckt, obwohl das eine Metall mehr Kohle zur Fällung bedarf als das andere, und dafs sie nicht abhängig ist von der chemischen Constitution der Metalloxyde, ob sie die Formel : $M\,O$ oder $M_2\,O_3$ haben.

Mit folgenden Salzen wurden Versuche gemacht :

Schwefelsaures	Kupferoxyd	Salpetersaures	Nickeloxyd
»	Zinkoxyd	»	Kobaltoxydul
»	Eisenoxydul	»	Silberoxyd
»	Chromoxyd	»	Quecksilberoxydul.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.
Essigsaures Bleioxyd.
Brechweinstein.
Zinnchlorür.
Sublimat.
Essigsaures Eisenoxyd.

Auf einen Gran dieser Salze, in einer halben Unze Wasser gelöst, waren im Durchschnitt 30 Gran Kohle zur Fällung erforderlich, doch hielt es aus weiter unten anzugebenden Gründen schwer, die Fällung ganz vollkommen zu machen; auf vermehrten Zusatz von Kohle wurden nur die Reactionen immer weniger deutlich.

Wenn man diejenigen Salze, deren Basen von Aetzammoniak nicht gefällt oder durch ein Uebermaafs desselben wieder aufgelöst werden (Kupfer, Zink, Silber, Blei im Bleizucker) mit Aetzammoniak versetzt, so bedarf man viel weniger Kohle zur Fällung, und dieselbe tritt sehr bald vollständig ein.

Nicht blofs die basischen Metalloxyde werden durch Kohle niedergeschlagen, sondern auch gewisse Metallsäuren. Bleioxyd in Aetzkali gelöst wird gefällt, eben so werden aus antimonsaurem Kali und wolframsaurem Ammoniak die Säuren niedergeschlagen. Dagegen war keine Wirkung merkbar auf arseniksaures und arsenigsaures Natron; auch arsenige Säure, in Wasser gelöst, konnte durch Kohle nicht ganz entfernt werden. Zweifach chromsaures Kali und Chromsäure werden von der Kohle reducirt, in der Kälte zwar langsam, aber doch vollständig. Das chromsaure Kali geht dabei in kohlensaures über.

Ferner werden aus dem Jodquecksilber-Jodammonium das Jodquecksilber, aus den Auflösungen von Schwefelantimon und Schwefelarsenik in Schwefelammonium die Sulfide durch Kohle niedergeschlagen. — Eine Auflösung von Jod in Wasser oder in Jodkalium wird durch Kohle bald entfärbt. Dagegen gelingt es nicht, den Schwefel aus seinen Auflösungen in Alkohol oder Terpentinöl durch Kohle zu entfernen. Selbst nach einem grofsen Zusatz derselben hinterliefs die filtrirte Flüssigkeit, über Silberblech erhitzt, noch Spuren von Schwefelsilber.

Salze mit alkalischer Basis, Weinstein, Blutlaugensalz, Gyps, Alaun, auch Kalkwasser, scheinen von Kohle nicht afficirt zu werden, dagegen tritt eine Reaction auf Chlorbarium ein,

besonders wenn der Lösung einige Tropfen Aetzammoniak zugesetzt werden.

Bei der Fällung der Metallsalze durch Kohle können drei Fälle eintreten. Entweder wird das Salz ganz unzersetzt absorbirt, oder das darin enthaltene Oxyd wird reducirt, oder endlich die Salze werden als basische niedergeschlagen. Die mit einigen Salzen (mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Sublimat) angestellten Versuche haben das Letztere gezeigt. Bald nach Einwirkung der Kohle fängt die Auflösung des Salzes an, deutlich sauer zu reagiren, und bei quantitativer Bestimmung findet man den gröfsten Theil der Säure in der Flüssigkeit wieder. Diese Spaltung der Salze in saure und basische ist Ursache, warum die letzten Spuren der Basen so schwer durch Kohle zu entfernen sind: die freiwerdende Säure verhindert die vollständige Fällung, wie denn auch ein Salz, dem man zuvor freie Säure zugesetzt, von Kohle wenig oder gar nicht afficirt wird. Auch kann man durch Kochen aus der Kohle, welche zur Fällung gedient hat, mit Säure, die in derselben niedergeschlagenen Oxyde oder basischen Salze fast ganz wieder ausziehen, obwohl die letzten Spuren davon der Wirkung der Säuren hartnäckig widerstehen.

Mulder hat in seiner Physiologie angegeben, dafs das Blei aus dem Bleizucker durch Kohle metallisch gefällt werde. Wenn diefs der Fall wäre, so würde man durch Kochen der ausgewaschenen Kohle mit Essigsäure nicht Bleioxyd ausziehen können. Ob leicht reducirbare Metalloxyde, z. B. Silberoxyd, durch Kohle nicht metallisch gefällt werden, habe ich nicht untersucht.

Es ist kürzlich behauptet worden, die Fällung der Metallsalze durch Kohle rühre von den Kalksalzen her, welche sich aus derselben durch Behandlung mit Säuren nicht ganz ausziehen lassen. Man würde in diesem Falle bei Anwendung eines Salzes, dessen Säure mit Kalkerde eine leicht lösliche Verbindung giebt, in der über der Kohle stehenden Flüssigkeit ein Kalksalz finden. Ich prüfte obige Angabe, indem ich 10 Gran Sublimat

Digitized by

in 2 Unzen Wasser gelöst, mit 10 Scrupeln Kohle schüttelte, aus der sauer reagirenden filtrirten Flüssigkeit die letzten Spuren von Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernte und abdampfte. Die letzten Tropfen der Flüssigkeit zeigten allerdings deutliche Reaction auf Kalkerde. Die zu diesem Versuche angewendete Kohle wurde mit Salzsäure ausgekocht, ausgewaschen und nochmals mit 10 Gran Sublimatlösung behandelt. Zum zweiten und dritten Male erhielt ich in der Flüssigkeit Spuren von Kalksalz. Da die Kohle, welche zu allen diesen Versuchen diente, beim Verpuffen mit Salpeter und Auflösen der Salzmasse in Wasser nur einen sehr geringen Rückstand liefs, der überdiefs nur theilweise in Salzsäure löslich war, so war es mir sehr unwahrscheinlich, dafs durch Sublimatlösung eher ein Kalkgehalt aus derselben ausgezogen wurde, wie durch kochende Salzsäure, und wenn es der Fall war, so würde sich der Kalkerdegehalt bei dreimaliger Behandlung mit Sublimat doch wohl verloren haben. Entweder rührte also die Kalkerde von dem Wasser her, oder von den Gefäfsen, in denen die Flüssigkeit eingedampft war. In der That, als ich in derselben Fayenceschale eine gleiche Quantität Wasser bis auf einige Tropfen eindampfte und nun einen Tropfen Salzsäure zusetzte, erhielt ich mit oxalsaurem Ammoniak deutliche Reaction auf Kalk. Hiernach und in Betracht, dafs die Kohle auch Substanzen niederschlägt, wo die Fällung sicherlich nicht von einem Gehalte derselben an Kalksalzen herrühren kann, namentlich Jod, ist es sehr unwahrscheinlich, dafs die Wirkung auf Metallsalze von den Kalksalzen bedingt wird.

Analyse des Schwefelwassers zu Weilbach;
von *C. Amsler*, stud. med.

Bei Weilbach, einem Dorfe am südlichen Fuſse des Taunus, quillt ein hepatisches Wasser, welches stark nach Schwefelwasserstoff riecht und schmeckt, sich an der Luft trübt und neutral reagirt.

Sein specifisches Gewicht ist bei 19° C. 1,00098 bis 1,001.

I. *Bestimmung der festen Bestandtheile.*

1) Verdampft und geglüht, gaben 100 Theile Schwefelwasser an festen Bestandtheilen im Mittel = 0,10238.

2) Ueber die Hälfte eingekocht hinterlassen 100 Theile in Wasser unlösliche Bestandtheile = 0,02662.

A) Basen.

1) Mit Aetzammoniak und kleesaurem Ammoniak erwärmt, geben 100 Theile nach der Verwandlung und Berechnung als kohlensaurer Kalk im Mittel Kalk = 0,01368.

2) Das Filtrat mit phosphorsaurem Natron gekocht, filtrirt und berechnet, giebt Magnesia = 0,00282.

3) Mit Barytwasser eine andere Menge gekocht, Kalk und Baryt ausgefällt, und nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne gedampft und geglüht, erhält man das Gewicht des Chlornatriums und Chlorkaliums.

Man löst in Wasser, filtrirt, dampft stark ein und versetzt mit Platinchlorid und Alkohol. Aus dem Chlorplatinkalium wird das Kali berechnet = 0,00273.

4) Das Gewicht des Kalis von dem beider Chlormetalle abgezogen, giebt das des Natrons = 0,03481.

5) Wird viel Wasser mit Salzsäure angesäuert und stark eingedampft, mit Kalkhydrat vermischt und ein Stab mit Salz-

oder Essigsäure darüber gehalten, so erscheinen deutliche Nebel von Ammoniak.

Alle Versuche auf Strontian, Lithion und Thonerde fielen negativ aus.

B) Säuren.

1) Ueber die Hälfte eingedampft, filtrirt, mit Salpetersäure und Chlorbarium erwärmt, erhält man schwefelsauren Baryt, woraus Schwefelsäure = 0,00290.

2) Das Wasser wird gekocht, dann mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber heifs gefällt, aus dem Chlorsilber das Chlor bestimmt = 0,01828.

3) Eine Quantität Wasser wird einige Zeit gekocht, filtrirt, mit Ammoniak und Chlorcalcium erwärmt, schnell abfiltrirt und die gebundene Kohlensäure = 0,02671 bestimmt.

4) Der feste, geglühte Rückstand, welcher bei Bestimmung der festen Bestandtheile erhalten wurde, wird mit Salzsäure befeuchtet und erhitzt, dann mit Salzsäure und Wasser behandelt, die Kieselsäure bestimmt = 0,00162.

5) Der durch Kochen entstandene Niederschlag wird mit Kalilauge gekocht, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit neutralem essigsaurem Kupferoxyd versetzt. Ein bräunlicher Niederschlag zeigt Quellsatzsäure an.

6) Das Filtrat wird mit kohlensaurem Ammoniak erwärmt und ein blaugrüner Niederschlag zeigt Quellsäure an.

Von Brom scheinen Spuren, nicht aber von Jod in dem Schwefelwasser sich zu zeigen.

II. *Bestimmung der gasförmigen Bestandtheile.*

1) Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wurde in einem kalibrirten Glascylinder mit dem Schwefelwasser zusammengebracht, erwärmt, das Schwefelsilber abfiltrirt und mit Salpetersäure gekocht, das schwefelsaure Silber-

Digitized by Google

oxyd filtrirt, mit Salzsäure gefällt und der Schwefelwasserstoff bestimmt = 0,00030.

2) Zu einer Mischung von Aetzammoniak und Chlorcalcium wird aus eben geöffnetem Kruge eine bestimmte Menge Wasser gesetzt, erwärmt, rasch filtrirt und bestimmt.

Von der erhaltenen Kohlensäure wird das Gewicht der gebundenen abgezogen und die freie erhalten = 0,05360.

III. *Zusammenstellung der Resultate.*

In 10,000 Grm. Schwefelwasser sind im Mittel enthalten :

Schwefelwasserstoff .	0,030	
Freie Kohlensäure .	5,360	
Chlornatrium		2,688
Chlorkalium		0,433
Chlorammonium		—
Schwefelsaures Natron . . .		0,516
Kohlensaures Natron . . .		3,111
Kohlensaure Magnesia . . .		0,584
Kohlensaurer Kalk		2,430
Kieselsäure		0,162
Quellsäure		—
Quellsatzsäure		—
Brom, Spuren		—
		9,924

oder in einem Medicinalpfund :

		Grane :
Schwefelwasserstoff	0,016	
Kohlensäure . . .	3,025	
Chlornatrium		1,517
Chlorkalium		0,244
Schwefelsaures Natron . . .		0,291
Kohlensaures Natron . . .		1,756
Kohlensaure Magnesia . . .		0,327
Kohlensaurer Kalk		1,372
Kieselsäure		0,091
		5,598

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LV. Bandes drittes Heft.

Ueber Alloxan, Alloxansäure und einige neue Zersetzungsproducte der Harnsäure;

von *Adolph Schlieper.*

Unter den vielen Arbeiten, mit welchen die organische Chemie in dem letzten Decennium bereichert wurde, nimmt die schöne Untersuchung von Liebig und Wöhler: »Ueber die Natur der Harnsäure,« wohl einen der ersten Plätze ein. Kein anderer Körper bietet dem Chemiker wohl mehr Interesse dar, als grade die Harnsäure, welche durch ihre interessanten Metamorphosen demselben ein weites Feld für neue Entdeckungen eröffnet, denn trotz der grofsen Menge von neuen Körpern, mit welchen letztgenannte Chemiker die Wissenschaft beschenkten, ist dennoch der Gegenstand als noch keineswegs als erschöpft zu betrachten; aber eine so reiche Quelle die Zersetzungsproducte der Harnsäure für denselben auch sind, so schwierig ist das Studium der daraus hervorgehenden Verbindungen, wegen der grenzenlosen Wandelbarkeit, welche dieselben besitzen. Da bei der aufserordentlichen Mannigfaltigkeit von neuen Producten, welche Liebig und Wöhler ihre Entstehung verdanken, damals an eine ausführliche Untersuchung eines jeden speciellen Körpers nicht zu denken war, so war es doch nichts desto weniger wünschenswerth, die einzelnen Producte einem genauern Studium

zu unterwerfen, denn nur dadurch kann eine rationelle Constitution aller dieser Körper bedingt werden. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig unterwarf ich daher im hiesigen Laboratorium die Alloxansäure einer ausführlicheren Untersuchung, an welche sich noch die Beschreibung einiger verwandter Körper reiht, die sich mir im Laufe meiner Untersuchung darboten. Ich brauche kaum zu erwähnen, dafs Hr. Prof. Liebig mich jederzeit auf's gütigste mit Rath und That unterstützte.

Die Alloxansäure ist das einzige Product der interessanten Umsetzung, welche das Alloxan durch die Einwirkung der Alkalien erfährt. Es erleidet durch dieselben eine veränderte Gruppirung seiner Elemente, dieselben nehmen eine neue Form an, zwei Atome Wasser treten aus, deren Präexistenz im Alloxan durchaus nicht vorausgesetzt werden darf, sondern welche erst bei der Gegenwart von Alkalien, durch Vereinigung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome, gebildet werden; einmal zu Wasser vereinigt, können dieselben nicht wieder als integrirende Bestandtheile in die Zusammensetzung des Alloxans eingehen; sie bleiben zwar mit der neuentstandenen Alloxansäure verbunden, können aber jetzt durch Metalloxyde vertreten werden. Durch das Einwirken der Alkalien auf Alloxan wird also weder ein Hinein- noch ein Heraustreten von Elementen bedingt, Alloxan hat dieselbe Zusammensetzung wie Alloxansäure:

$$C_8\ N_2\ H_4\ O_{10} = C_8\ N_2\ H_2\ O_8 + 2\ aq.$$

Vor allen Dingen war es nöthig, mir das Material zur Bereitung der Säure und ihrer Salze darzustellen, nämlich reines Alloxan; bei der Darstellung desselben stiefs ich jedoch auf Schwierigkeiten, welche ein genaueres Studium seiner Gewinnungsmethoden wünschenswerth machten; ich beginne defshalb mit der Beschreibung meiner Versuche über die Darstellung des Alloxans, zuvor sey es mir erlaubt, das hauptsächlichst Wichtigste hier kurz wiederzugeben, was Liebig und Wöhler über seine Bereitung selbst veröffentlicht haben.

Alloxan.

Obgleich das Alloxan ein neutraler, das heifst ein sich weder mit Säuren noch mit Basen verbindender Körper ist, so erleidet es doch durch diese verschiedenen Agentien die mannigfaltigsten Metamorphosen, und eben wegen seiner aufserordentlich leichten Zersetzbarkeit, wurden bei der Darstellung desselben nicht immer gleiche Resultate erhalten.

Liebig und Wöhler erhielten das Alloxan durch Oxydation der Harnsäure mittelst Salpetersäure; in zwei Theile Salpetersäure von specifischem Gewicht 1,45 — 1,5 trugen sie einen Theil Harnsäure nach und nach ein, und warteten mit dem jedesmaligen Zusatze derselben, bis das starke Aufbrausen nachgelassen und die Flüssigkeit sich abgekühlt hatte; nach erfolgter Einwirkung erstarrte dieselbe zu einem Brei von Alloxan, welcher nach dem Abtropfen und Trocknen in dem gleichen Gewicht heifsen Wassers gelöst wurde. Beim Erkalten und längeren Stehen der Lösung krystallisirte dasselbe in grofsen glänzenden, rhombischen Krystallen; auf diese Weise erhält man stets ein reines Product, obgleich dessen erhaltene Menge aber nicht im Verhältnifs zur angewandten Harnsäure steht. Die Bildung dieses Körpers aus der Harnsäure wurde von ihnen auf eine sehr einfache Weise erklärt. Zu einem Atom Harnsäure treten zwei Atome Sauerstoff aus der Salpetersäure, auf der einen Seite ist Urilsäure, auf der andern Harnstoff frei geworden, die Urilsäure $C_8\ N_2\ O_4 + 2\ O + 4\ HO$ giebt $C_8\ N_2\ H_4\ O_{10}$ gleich einem Atom Alloxan, während sich die freiwerdende salpetrige Säure mit dem Harnstoff auf die bekannte Weise zerlegt; es wird salpetrigsaures Ammoniak und Harnsäure gebildet, welche sich wiederum in Wasser, Kohlensäure, Stickstoff und Ammoniak zerlegen. Später hat Gregory eine verbesserte Methode der Alloxanbereitung angegeben; er schreibt nämlich vor, man solle sich einer Salpetersäure von specifischem Gewicht 1,3 — 1,35

Digitized by Google

bedienen und in dieselbe nach und nach Harnsäure in kleinen Portionen eintragen, wobei das jedesmal entstandene Alloxan von der Mutterlauge durch Filtration getrennt wird und letztere dann wiederum so lange mit Harnsäure versetzt, bis sie kein Alloxan mehr abscheidet; ich werde auf diese Methode nachher zurückkommen.

Da mir nach dem eben erwähnten Verfahren die Darstellung des Alloxans nie vollkommen glückte, und ich immer im Verhältnifs zur angewandten Harnsäure sehr wenig von diesem Körper erhielt, so habe ich mich bemüht, eine sichere und ergiebige Bereitungsmethode dieses Körpers aufzufinden, und es mag für die allgemeine Kenntnifs desselben nicht uninteressant seyn, wenn ich auch die Versuche hier wiederhole, welche kein günstiges Resultat erzielt haben. Soll Alloxan vermittelst starker und concentrirter Salpetersäure dargestellt werden, so mufs, um eine weitere Zersetzung desselben zu verhüten, die Operation immer in der Kälte vor sich gehen, wodurch dieselbe aber äufserst zeitraubend wird; es war nun nicht unwahrscheinlich, dafs bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure eine allenfalls stattfindende Wärmeentwickelung von weniger zersetzendem Einflufs auf Alloxan wäre, und man also auf diese Weise schneller zum Ziele gelangen möchte. Zu dem Ende habe ich mehreremale Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure behandelt, habe aber bei verschiedenen, so viel mir bewufst, ganz gleich angestellten Operationen nicht dieselben Producte erhalten.

Es wurde chemisch reine Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,25 angewandt, zwei Unzen derselben wurden in einer geräumigen Schale mit einer Unze Harnsäure vermischt; in dem entstandenen weifsen Brei fängt nach ein bis zwei Minuten eine lebhafte Gasentwickelung an, welche unter steigender Erwärmung der Masse zunimmt; hat die letztere endlich den nöthigen Wärmegrad erreicht, so findet auf einmal eine starke, heftige

Einwirkung Statt, die Flüssigkeit erhitzt sich zum Sieden und droht überzusteigen, während unter Aufbrausen salpetrige Säure entweicht. In einigen Augenblicken ist die Zersetzung der Harnsäure vollendet, und man erhält eine klare gelbe Lösung. In derselben bemerkt man aber noch fortwährend ein starkes Aufbrausen, von entweichender Kohlensäure herrührend, welche sich auf Kosten des sich nun weiter oxydirenden Alloxans bildet. Es sind alle Bedingungen dazu gegeben, denn eine wässerige Alloxanlösung und Salpetersäure können bei der Siedhitze nicht nebeneinander bestehen, das Alloxan zerlegt sich dabei in andere Producte. Kühlt man die Lösung dagegen gleich nach erfolgter Einwirkung möglichst rasch ab, so kann man den gröfsten Theil des gebildeten Alloxans der zersetzenden Einwirkung der Salpetersäure entziehen; die erkaltete Lösung setzt nach längerem Stehen Alloxan als krystallinisches Pulver ab, jedoch bleibt der gröfste Theil desselben in Lösung und kann aus derselben als solches, der vorhandenen Salpetersäure wegen, nicht gewonnen werden, man kann es aber durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff als Alloxantin ausfällen. Läfst man dagegen die entstandene Lösung der Harnsäure sich langsam abkühlen, so findet, wie eben erwähnt, eine fortwährende Kohlensäureentwickelung Statt, und nach dem Erkalten erstarrt dieselbe zu einem glänzenden, krystallinischen Brei; wird derselbe nach dem Ablaufen der Mutterlauge und nachherigem Trocknen in möglichst wenigem heifsen Wasser gelöst, so krystallisiren aus der etwas gelb gefärbten Lösung nach einigen Stunden eine grofse Menge von glimmerartig perlmutterglänzenden Blättchen, und später erfolgt eine unregelmäfsige Krystallisation von Alloxan, untermengt mit den oben erwähnten blättrigen Krystallen; alle angestellten Versuche, dasselbe davon zu befreien, scheiterten; weder durch wiederholte Umkrystallisationen, noch durch Behandlung mit Alkohol und Aether, gelang es, diese Substanzen zu trennen. Von

Digitized by Google

den erhaltenen blättrigen Krystallen wurden zwei Kohlenstoff- und eine Stickstoffbestimmung gemacht, woraus sich ergab, dafs dieselben aus *salpetersaurem Harnstoff* *) bestanden, welches auch durch die mit ihm vorgenommenen Reactionen bestätigt wurde. Das Alloxan erleidet also bei diesem Processe eine vollkommene Zersetzung; zuerst entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe Parabansäure, welche dann weiter in Kohlensäure und Harnstoff zerfällt. Eine andere Operation, bei der ebenfalls die Darstellung des Alloxans durch verdünnte Salpetersäure versucht worden war wurde die Veranlassung zur Auffindung einer merkwürdigen neuen Säure, auf welche ich später zurückkommen werde.

Aus den eben beschriebenen Versuchen geht nun hervor, dafs die Gegenwart des Wassers, bei der Darstellung des Alloxans, nur äufserst nachtheilig ist; eine wässerige Alloxanlösung, die man immer bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure erhält, wird mit der gröfsten Leichtigkeit von letzterer zersetzt, während dieselbe auf das einmal abgeschiedene Alloxan fast keine zersetzende Einwirkung mehr ausübt; dann ist eine wässerige, mit Salpetersäure vermischte Lösung von Alloxan durchaus nicht mehr dazu geeignet, diesen Körper daraus zu gewinnen. Bei einem Ver-

*) Das relative Verhältnifs von Kohlensäure zu Stickgas wurde gefunden wie 2 : 3.

I. 0,336 Substanz gaben 0,1255 Kohlensäure und 0,1254 Wasser.
II. 0,3129 „ „ 0,1135 „ „ 0,114 „ .

In Procenten berechnet, giebt für die Formel : $C_2 N_6 H_{10} O_8$:

		berechnet	gefunden	
C_2	150,0	9,72	10,18	9,89
N_6	531,0	34,40	—	—
H_{10}	62,5	4,04	4,14	4,05
O_8	800,0	51,84	—	—
	1543,5.			

suche, die Lösung in der Wärme abzudampfen, erhält man nur Parabansäure, das darin enthaltene Alloxan läfst sich daher nur als solche, oder als Alloxantin verwerthen.

Da ich nach der Methode von Gregory nur immer geringe Mengen Alloxan erhielt, indem das meiste in der Mutterlauge zurückblieb, so beschlofs ich sein Verfahren blofs in so fern abzuändern, statt einer Salpetersäure von 1,3 — 1,34 dieselbe von einem höheren specifischen Gewichte anzuwenden; der Erfolg entsprach vollkommen den Erwartungen, indem man eine reichliche Ausbeute von Alloxan erhält. Zu diesem Zwecke ist es am besten, sich mehrerer Bechergläser zu bedienen; man bringt in jedes ungefähr 4 — 5 Unzen reine Salpetersäure specifischen Gewichts 1,4 — 1,42, mehr Säure auf einmal zu einer Operation zu verwenden, ist nicht rathsam, indem man sonst dieselbe nie so vollkommen in seiner Gewalt hat. In diese Salpetersäure fängt man nun an sehr langsam Harnsäure einzutragen, nur eine Messerspitze voll auf einmal, nach jedesmaligem Eintragen rührt man gleich um und wartet mit dem Hinzufügen einer neuen Quantität, bis die vorhergehende sich vollkommen gelöst hat; so viel wie möglich mufs im Anfang jede Wärmeentwickelung vermieden werden, wefshalb man die Bechergläser immer in einer mit kaltem Wasser gefüllten Schale stehen haben mufs. Die Harnsäure zersetzt sich unter fortwährendem Aufbrausen, es entwickelt sich Kohlensäure und Stickgas, und im Anfang der Operation auch etwas salpetrige Säure; eine gelinde Erwärmung der Flüssigkeit kann dabei nicht vermieden werden, im Gegentheil ist sie bis zu einem gewissen Grade nöthig, damit die Einwirkung immer regelmäfsig und ruhig von Statten gehe, man mufs sich aber ja hüten, dafs die Temperaturerhöhung eine gewisse Grenze nicht übersteigt, wefshalb es durchaus nöthig ist, mit dem jedesmaligen Eintragen einer neuen Portion Harnsäure zu warten, bis die Flüssigkeit sich vollkommen abgekühlt hat. Im Anfang steigt die Temperatur gewöhnlich bis zu 30 — 35°C., aber ehe dieselbe

so hoch gestiegen ist, ist die gröfste Quantität der zugefügten Harnsäure schon aufgelöst und die Erwärmung schadet dann weiter nichts; würde man aber gleich in die warme Flüssigkeit, ohne sie vorher abzukühlen, neue Harnsäure eintragen, oder wäre die Menge der anfangs zugesetzten Harnsäure zwei- bis dreimal so grofs als angegeben ist, so würde dieselbe sich ganz unvermeidlich so rasch erhitzen, dafs alles Abkühlen vergebens wäre, und die Harnsäure sich unter starkem Aufbrausen und heftiger Entwickelung von salpetriger Säure zerlegen würde; dafs diese heftige und plötzliche Einwirkung ebenfalls eine Zersetzung des gebildeten Alloxans zur Folge haben wird, ist natürlich. Wird die Operation unter den eben angeführten Vorsichtsmafsregeln geleitet und die Mengenverhältnisse von Salpetersäure und Harnsäure nicht überschritten, so kann man des sichern Gelingens derselben gewifs seyn.

Hat man zwei bis drei Portionen Harnsäure zugefügt, so fängt die Abscheidung des Alloxans schon an, es sammelt sich als ein körnig-krystallinisches Pulver am Boden des Gefäfses, die Ausbeute von demselben wird nun viel reichlicher, wenn man das schon abgeschiedene Alloxan immer von der Mutterlauge trennt, um es so dem fernern zersetzenden Einflufs der Salpetersäure zu entziehen. Man giefst die Flüssigkeit behutsam von dem schweren körnigen Niederschlag ab und bringt letzteren auf einen, mit einem Glasstab oder Asbest verstopften Trichter, auf welchem man ihn vollends ablaufen läfst. Die von dem Alloxan getrennte Flüssigkeit wird nun wieder mit neuen Portionen Harnsäure versetzt, deren Menge man aber jetzt verdoppeln kann, ohne eine zu starke Erhitzung befürchten zu dürfen, wenn man nur die Vorsicht nicht aufser Acht läfst, dieselbe durch Umrühren gleich in der Flüssigkeit zu vertheilen. Die Einwirkung der Salpetersäure ist nur im Anfange so aufserordentlich heftig und nimmt nach und nach ab, so dafs man die Flüssigkeit am Ende der Operation kaum mehr abzukühlen braucht.

Auf diese Weise scheiden sich aus derselben noch zwei- bis dreimal bedeutende Mengen Alloxan aus, welche ebenfalls von der Mutterlauge getrennt werden, endlich kommt ein Zeitpunkt, wo dieselbe eine dickliche Beschaffenheit annimmt und selbst nach einem grofsen Zusatz von Harnsäure keine Krystalle mehr abscheidet, man unterbricht die Operation dann und läfst die Flüssigkeit 24 Stunden so kalt wie möglich stehen, es scheidet sich dann noch eine grofse Quantität Alloxan ab, der dritte Theil der ganzen Flüssigkeit verwandelt sich fast in ein krystallinisches Pulver, während dem die Mutterlauge vollkommen ihre Dünnflüssigkeit wieder erlangt. Die Abscheidung desselben aus dieser syrupsdicken Lösung, welche oft sehr langsam erfolgt, kann man durch Reiben der Wände des Gefäfses sehr beschleunigen, die Flüssigkeit erfüllt sich dann fast momentan mit Krystallen von Alloxan; letzteres ist vollkommen unlöslich in Salpetersäure und kann aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch dieselbe gefällt werden, daher kommt es nun, dafs sich im Anfange der Operation die ganze Menge desselben als unlöslich in Salpetersäure abscheidet, in dem Maafse sich aber der Salpetersäuregehalt in der Flüssigkeit vermindert, löst sich mehr und mehr Alloxan in derselben auf; ist also der eben erwähnte Zeitpunkt erschienen, so mufs der Zusatz von Harnsäure unterbrochen werden, denn die gröfste Menge des sich jetzt bildenden Alloxans bleibt in der Flüssigkeit gelöst; ferner müfste dann die letztere jetzt auch erwärmt werden, um noch eine Zersetzung der Harnsäure zu Wege zu bringen, wodurch aber auch eben so leicht eine Zersetzung des gebildeten Alloxans erfolgen kann.

Aus den erhaltenen rohen Mutterlaugen des Alloxans kann man mit Vortheil noch eine grofse Menge Alloxantin erhalten, wenn man alles darin enthaltene Alloxan durch Schwefelwasserstoff in letzteres überführt. Zu dem Zwecke sättigt man den gröfsten Theil der vorhandenen freien Säure durch Kreide oder Soda, und sättigt dann ⅔ der Flüssigkeit vollkommen mit Schwe-

felwasserstoffgas; anfangs scheidet sich Schwefel und dann damit gemengt grofse Massen von Alloxantin ab. Durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs wird das Alloxan zu Alloxantin reducirt, bei einem kleinen Theile desselben geht die Reduction aber noch weiter, indem Dialursäure entsteht; setzt man nun zu der Flüssigkeit das andere Sechstel der ursprünglichen Mutterlauge, welches man zurückbehalten hat, so zerlegen sich Dialursäure und Alloxan gegenseitig unter Bildung von Alloxantin; nach 24 Stunden ist die Abscheidung desselben vollkommen erfolgt. Man trennt es von der Flüssigkeit, wascht es mit kaltem Wasser und scheidet es durch Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren vom vorhandenen Schwefel.

Das erhaltene Alloxan bildet ein schneeweifses, glänzendes, körnig krystallisinisches Pulver; um es vollkommen rein zu erhalten mufs es noch einmal umkrystallisirt werden, zu dem Ende bringt man es auf trockne poröse Ziegelsteine, auf denen man es vollkommen trocken werden läfst, dann übergiefst man das trockene Alloxanpulver in einem Kolben mit dem halben Gewicht heifsen Wassers, und erhitzt denselben unter stetem Umschütteln bis zu einer Temperatur von 60 — 80 Graden, worauf man den aufgelösten Theil schnell abfiltrirt und den Rückstand auf eben die Weise in so wenig heifsem Wasser wie möglich zu lösen sucht. Man mufs ja vermeiden, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, weil sich sonst in Folge der anhängenden Salpetersäure eine grofse Menge Alloxantin bilden würde. Die filtrirte Lösung setzt beim Erkalten eine reichliche und schöne Krystallisation von Alloxan ab, welches vollkommen weifs in zollgrofsen durchsichtigen Krystallen anschiefst. Die Mutterlauge, aus welcher sich nichts mehr abscheidet, liefert einer freiwilligen Verdunstung bei 20 — 30° überlassen noch eine Krystallisation von Alloxan, obgleich weniger rein; bei einer höheren Temperatur verdunstet, scheidet sich nur Alloxantin ab. Fünfzehn Unzen Harnsäure lieferten mir nach eben beschriebener Weise

mit Salpetersäure behandelt, $6\frac{1}{4}$ Unze reines weifses, umkrystallisirtes Alloxan, beim freiwilligen Verdampfen der bei der Umkrystallisation erhaltenen Mutterlauge wurden noch $1\frac{3}{4}$ Unzen etwas gelblich gefärbtes Alloxan erhalten, die davon abgegossene Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure zum Sieden erwärmt, gaben noch $\frac{3}{4}$ Unze reine Parabansäure; die salpetersäurehaltige rohe Mutterlauge vom Alloxan lieferte mit Schwefelwasserstoff behandelt noch $1\frac{3}{4}$ Unze reines Alloxantin. Also aus 15 Unzen Harnsäure wurden erhalten 8 Unzen krystallisirtes Alloxan, $1\frac{3}{4}$ Unze Alloxantin und $\frac{3}{4}$ Unze Parabansäure. — Ich habe jetzt noch einer anderen Methode der Alloxandarstellung zu erwähnen, welche die reichste Ausbeute liefert und defshalb unbedingt allen andern Bereitungsmethoden vorzuziehen ist, nämlich statt durch Salpetersäure, die Harnsäure durch chlorsaures Kali zu oxydiren. Zu dem Ende mischt man in einer Schale 4 Unzen Harnsäure mit 8 Unzen Salzsäure von mittlerer Stärke, und trägt dann langsam nach und nach eine Unze feingepulvertes chlorsaures Kali in die Mischung ein. Die Masse erwärmt sich dabei von selbst und wird immer dünnflüssiger; die Zersetzung der Harnsäure geht ganz unbemerkt von Statten, ohne dafs sich auch nur eine Blase von Kohlensäure entwickelte, sie zerlegt sich dabei vollkommen in Alloxan und Harnstoff; bedürfte es noch eines Beweises, dafs Harnsäure aus Urilsäure und Harnstoff bestehe, so wäre derselbe durch diese Zersetzung geliefert. Ist die Operation richtig geleitet, so entweicht kein Chlor, und man kann die Entwickelung von letzterem nur dann verhindern, wenn man langsam einträgt und schnell umrührt. Hat man den $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ Theil des chlorsauren Kalis eingetragen, wozu ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit erforderlich ist, so verdünnt man die heifse flüssige Masse mit dem doppeltem Volum kaltem Wasser. Nach 2 — 3 Stunden hat sich die unzersetzte Harnsäure vollkommen abgesetzt, man giefst dann die entstandene Alloxanlösung ab, versetzt den Rest Harnsäure mit noch etwas starker Salzsäure, und trägt dann,

Digitized by Google

nachdem man die Mischung vorher bis 50° erwärmt hat, den Rest von chlorsaurem Kali langsam ein, bis die Harnsäure sich gelöst hat. Die nöthige Quantität von chlorsaurem Kali, läfst sich genau im Voraus unmöglich bestimmen, indem dieses immer von der Operation selbst abhängig ist; hat man viel Chlor entweichen lassen, braucht man mehr als angegeben, hat man aber so viel wie möglich die Entwicklung desselben vermieden, so braucht man nie über eine Unze Salz auf 4 Unzen Harnsäure, eher noch weniger. Läfst man die Masse zu heifs werden und trägt man das chlorsaure Kali zu schnell ein, so mifslingt die Operation vollständig, indem dann eine weitere Zersetzung eintritt.

Die erhaltene Alloxanlösung verwandelt man jetzt auf die schon bekannte Weise durch Schwefelwasserstoff in Alloxantin, die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit eignet sich vortheilhaft zur Gewinnung grofser Mengen von salpetersaurem Harnstoff, wenn man die überschüssige Salzsäure durch Bleioxyd entfernt und die abgedampfte und von Bleioxyd getrennte Flüssigkeit mit überschüssiger Salpetersäure versetzt. Das erhaltene rohe Alloxantin wird durch Umkrystallisation von Schwefel getrennt; man erhält so von 4 Unzen Harnsäure 2 Unzen 7 Drachmen und 20 Gran reines umkrystallisirtes Alloxantin. Dasselbe läfst sich dann sehr leicht durch Salpetersäure vollständig in Alloxan überführen. Man erhitzt die Hälfte der dazu bestimmten Menge mit dem doppelten Volum Wasser in einem Kolben zum Sieden und tropft dann nach und nach Salpetersäure hinein, anfangs entsteht noch keine Einwirkung, so wie sich aber ein Aufbrausen von Stickoxyd bemerkbar macht, unterbricht man den Zusatz derselben und bringt den Kolben in ein Bad von kochendem Wasser, die Zersetzung geht jetzt ganz regelmäfsig von Statten; sobald das Alloxantin beinahe verschwunden ist, trägt man neues ein; hört die Einwirkung auf, so genügen nur einige Tropfen Salpetersäure, sie wieder in Gang zu setzen. Man leitet die Operation so, dafs zuletzt noch ein wenig überschüssiges Alloxantin vorhanden ist, die ab-

filtrirte heifse Alloxanlösung versetzt man noch mit 3 — 4 Tropfen Salpetersäure, um das noch darin enthaltene Alloxantin zu zerstören, und läfst sie dann erkalten, worauf man eine reichliche Krystallisation von Alloxan erhält. Drei Theile Alloxantin entsprechen theoretisch vier Theilen krystallisirtem Alloxan.

Alloxansäure.

Wie ich früher schon bemerkt habe, entsteht die Alloxansäure durch Einwirkung der Alkalien auf Alloxan, welches letztere sich hierbei in Wasser und Alloxansäure spaltet. Man erhält diese Säure sehr einfach durch Zersetzung des alloxansauren Baryts vermittelst Schwefelsäure; zu diesem Zwecke rührt man denselben mit Wasser zu einem Brei an und fügt dann unter Umrühren vorsichtig verdünnte Schwefelsäure hinzu, aber eine Quantität, die nicht vollkommen hinreicht, um allen alloxansauren Baryt zu zersetzen. Die Masse läfst man jetzt an einem etwas erwärmten Ort einige Stunden sich selbst überlassen stehen, während dem die entstandene Alloxansäure allen noch unzersetzten alloxansauren Baryt zu einem viel löslichern sauren Salze auflöst, so dafs der abfiltrirte schwefelsaure Baryt keine Spur mehr von letzterem enthält. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit läfst sich der geringe Barytgehalt dann leicht durch einige Tropfen Schwefelsäure entfernen, wobei nur ein Ueberschufs von letzterer vermieden werden mufs. Man erhält auf diese Weise die wässerige Lösung der Alloxansäure als eine farblose, sehr saure Flüssigkeit. Um dieselbe krystallisirt zu erhalten, mufs sie alsdann bei einer Temperatur, die 30 — 40° nicht übersteigt, der freiwilligen Verdunstung überlassen werden, sie trocknet zu einem klebrigen Syrup ein, welcher sich nach einigen Tagen oder Wochen vollkommen in eine strahlig-krystallinische weifse Masse verwandelt; folgendes ist bei der Krystallisation dieser Säure übrigens noch zu berücksichtigen: je niedriger die Temperatur war, bei welcher die Lösung verdampfte, desto leichter erfolgt die

Krystallisation derselben, man erhält sie dann oft in, zu kleinen Wärzchen vereinigten, Nadeln; war dagegen die Temperatur zu hoch, zwischen 50 und 60°, so bildet sie nach dem Abdampfen meistens nur eine klebrige schmierige Masse. Selbst durch längeres Stehen über Schwefelsäure, konnte dieselbe nicht trocken erhalten werden, sie blieb fortwährend feucht und klebrig, nur durch oft wiederholtes Abspülen und Behandeln mit Wasser konnte dieser Zweck erreicht werden.

Die Alloxansäure hat einen scharfen, sehr sauren, hintennach etwas süfslichen Geschmack, einmal trocken, hält sie sich unverändert an der Luft, sie ist leicht löslich im Wasser, etwas schwerer in Alkohol, von dem etwa 5 — 6 Theile zur Lösung derselben erfordert werden, noch schwieriger ist diese Säure in Aether löslich. Sie zerlegt mit Leichtigkeit kohlensaure und essigsaure Salze und löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffentwickelung auf. Beim trocknen Erhitzen schmilzt sie unter heftigem Aufblähen und verkohlt dann unter Entwickelung von Cyansäuredampf. Die wässerige Lösung der Säure kann ohne Zersetzung nicht über 60° erhitzt werden, wird dieselbe gekocht oder bis nahe zum Siedepunkte erwärmt, so zerlegt sie sich unter Kohlensäureentwickelung in zwei neue Producte, auf welche ich später zurückkommen werde. Eine Lösung von Alloxansäure in absolutem Alkohol kann ohne Veränderung gekocht und abgedampft werden. Mit Salpetersäure erwärmt, bildet sie Parabansäure. Schwefelwasserstoff und kochende Lösungen von Platinchlorid und saurem chromsauren Kali verändern dieselbe nicht. Die Alloxansäure besitzt den Charakter einer zweibasischen Säure in hohem Grade, und bildet mit Basen basische, neutrale und saure Salze. Liebig und Wöhler sind durch die Analyse des Silbersalzes zu der Formel : C_4 N H O_4 für ein Atom der wasserfreien Säure gekommen, da sie aber, wie aus der folgenden Beschreibung ihrer Salze hervorgeht, zu den zweibasischen Säuren gerechnet werden mufs, so mufs auch die fest-

gesetzte Formel für das Hydrat der Säure verdoppelt werden. Also: $C_8\ N_2\ H_2\ O_8 + 2\ HO$; in dieser Formel kann das Wasser nun ganz oder theilweise durch Basen vertreten werden. Die neutralen und sauren Salze der Alkalien sind löslich und krystallisirbar, die neutralen Salze der alkalischen Erden und eigentlichen Metalloxyde sind mehr oder weniger unlöslich, während sich dagegen die sauren Salze derselben alle leicht lösen. Die Salze der Alloxansäure können in ihrer wässerigen Lösung nicht ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden, während dagegen die trocknen krystallisirten Salze ohne Nachtheil bis 100° und darüber erwärmt werden können. Die wässerigen Lösungen der alloxansauren Salze zerfallen, wie bekannt, beim Erhitzen in Harnstoff und mesoxalsaure Salze.

Alloxansäure und Kali.

a) *neutrales alloxansaures Kali.*

$$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ 2\ KO + 6\ aq.$$

Man kann dieses Salz direct aus dem Alloxan selbst erhalten. Seine Darstellung gelingt am besten auf die Weise, dafs man eine concentrirte Alloxanlösung ungefähr mit dem gleichen Volum concentrirter Kalilauge vermischt, wobei sich die Lösungen meistens etwas gelblich färben, und dann vorsichtig so lange starken Alkohol zusetzt, bis die anfangs immer wieder verschwindende Trübung anfängt, bleibend zu werden; die Lösung wird dann durch einen einzigen hinzugefügten Tropfen Wasser wieder klar werden. Bei richtiger Concentration der Lösungen von Alloxan und Kali krystallisirt aus der klaren Lösung in 2 — 3 Stunden das Kalisalz in schönen durchsichtigen und harten Krystallen. Die Krystallisation ist erst nach 48 Stunden als vollkommen vollendet zu betrachten, und kann sehr oft noch durch erneuerten Zusatz von Alkohol wieder hervorgerufen werden. Hat man einen zu grofsen Ueberschufs von Kali zugefügt,

so wird durch den hinzugefügten Alkohol anfangs nur eine concentrirtere Lösung gefällt, welche jedoch bald zu Krystallen erstarrt; ist dagegen zu wenig Kali genommen worden, so mifslingt die Operation, indem dann durch den zugesetzten Alkohol ein saures Kalisalz gefällt wird, welches sich in der Flüssigkeit selbst, wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol, durch einen Ueberschufs von zugesetzter Kalilauge nicht mehr in das neutrale alloxansaure Kali überführen läfst. Durch Umkrystallisation aus Wasser erhält man schöne weifse, glasglänzende Krystalle, welche zum ein- und eingliedrigen System gehören. Vermischt man eine Alloxanlösung mit Kali und läfst sie an der Luft freiwillig verdampfen, so erhält man das alloxansaure Kali in grofsen Krystallen, verdampfte man dagegen die Lösung im Wasserbade, so trocknete das Salz ohne Zersetzung, indem kein Harnstoff nachgewiesen werden konnte, zu einer klebrigen Masse ein, welche in Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wieder krystallisirte. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, hat einen bittern Geschmack und reagirt neutral. Bei 100° verliert dasselbe 5 At. Wasser, das sechste Atom wird hartnäckig, selbst noch bei einer Temperatur von 150°, zurückbehalten, obgleich das Salz schon anfängt gelb zu werden.

I. 0,443 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,2625 Grm. schwefelsaures Kali = 0,1419 Kali.

II. 0,4163 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,2463 Grm. schwefelsaures Kali = 0,133167 Grm. Kali

III. 0,992 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,5995 Grm. Kohlensäure und 0,2555 Grm. Wasser.

	berechnet	gefunden	
Atom des Salzes	3633,8	3682,74	3888.

Das krystallisirte lufttrockne Salz besteht also aus :

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8 + 2\ KO + 6\ aq.$

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden		
2 KO	1179,8	32,42	32,03	31,98	
C_8	600,0	16,51	—	—	16,48
N_2	354,0	9,74	—	—	—
H_8	100,0	2,75	—	—	2,86
O_{14}	1400,0	38,58	—	—	—
	3633,8	100,00.			

I. 0,3802 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0585 Grm. Wasser.

II. 0,3565 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0565 Grm. Wasser.

Auf 5 Atome Wasser :

berechnet	gefunden I.	gefunden II.
15,48 pC. HO	15,38 pC. HO	15,85 pC. HO.

Also hat das bei 100° getrocknete Salz die Formel :

$$C_8 N_2 H_2 O_8 + 2 KO + HO.$$

b) *Saures, alloxansaures Kali.*

$$C_8 N_2 H_2 O_8 , KO + HO.$$

Dieses Salz wird ebenfalls wie das neutrale alloxansaure Kali direct aus dem Alloxan dargestellt, und zwar auf ganz analoge Weise, statt wie beim neutralen Salze einen Ueberschufs von Alkali zu nehmen, wendet man hier einen Ueberschufs von Alloxan an. Man mischt drei bis vier Theile Alloxanlösung mit einem Theile Kalilauge und setzt dann einen Ueberschufs von Alkohol hinzu, worauf das Salz sich gleich als ein weifses, körnig krystallinisches Pulver absetzt, dessen Menge sich nach längerem Stehen scheinbar nicht vermehrte. Bei einem Versuche, zu einer verdünnten weingeistigen Lösung von Alloxan tropfenweise Kalilauge zuzusetzen, wurde das Salz nur als eine klebrige,

unkrystallinische Masse gefällt, welche erst nach längerer Zeit sich langsam in die krystallinische Modification umsetzte. Eben so wenig konnte dieses Salz aus einer mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten Auflösung des neutralen Salzes durch Alkohol ausgefällt werden. Es bildet ein körnig krystallinisches weifses Pulver, ziemlich schwer löslich in Wasser, die wässerige Lösung trocknet beim Verdunsten zu einer gummiähnlichen Flüssigkeit ein, die sich erst nach längerem Stehen in Krystalle umsetzt; ebenfalls schwer löslich in Alkohol, jedoch viel leichter als das neutrale Salz, wefshalb es durch denselben auch nicht vollständig ausgefällt werden kann; denn setzt man zu der Flüssigkeit, aus welcher sich dieses Salz abgesetzt hat, noch Kali, so erhält man noch eine reichliche Krystallisation des neutralen Salzes. Das Salz reagirt stark sauer und färbt sich an der Luft mit der gröfsten Leichtigkeit roth, schneller noch beim Trocknen.

I. 0,4587 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1979 Grm. schwefelsaures Kali = 0,106998 Kali.

II. 0,411 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,178 Grm. schwefelsaures Kali = 0,09623 Kali.

Das Atomgewicht des Salzes ist also :

berechnet	gefunden	
2481,4	2530	2519.

Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach :

$$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ KO + HO.$$

Oder in Procenten :

				berechnet	gefunden I.	gefunden II.
1	At.	Kali	589,9	23,77	23,32	23,41
1	»	Alloxansäure	1779,0	71,69	—	—
1	»	Wasser	112,5	4,54	—	—
			2481,4.			

Alloxansäure und Natron.

Es wurden viele Versuche angestellt, ein Natronsalz der Alloxansäure zu erhalten, aber vergebens, da seine aufserordentliche Zerfliefslichkeit die Darstellung desselben so sehr erschwerte; vorzüglich noch, da man keins der Salze erhitzen und in der Wärme abdampfen kann. Versucht man die Darstellung des Natronsalzes analog derjenigen des Kalisalzes, so dafs man ein Gemisch von Natronlauge mit Alloxanlösung, mit Alkohol versetzt, so bekommt man nur eine concentrirtere Lösung, welche selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure, nach Behandeln mit absolutem Alkohol, nicht krystallisirte. Läfst man eine Alloxanlösung mit Natronlauge bei 100° verdunsten, so bekommt man, wie auch beim Kalisalz, nur ein Gummi, das mit der gröfsten Leichtigkeit Wasser anzieht und zerfliefst. Wurde eine Lösung von Alloxan mit Natronlauge im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, so schieden sich nach langem Stehen aus der honigdicken Lösung kleine warzenförmige Krystalle aus, welche übrigens nicht von der Mutterlauge getrennt werden konnten.

Alloxansäure und Ammoniak.

a) *Neutrales alloxansaures Ammoniak.*

Die neutrale Verbindung von Ammoniak und Alloxansäure ist von einer äufserst geringen Beständigkeit, indem sie nach kurzer Zeit unter fortwährender Ammoniakentwickelung in das saure Salz übergeht. Es wird erhalten, wenn man die Lösung des sauren Salzes in Ammoniak mit einem Ueberschufs von starkem Alkohol versetzt. Die entstandene neutrale Verbindung löst sich theils im Alkohol auf, aus welchem sie nach einiger Zeit krystallisirt, theils wird dieselbe aber nur als eine concentrirtere Lösung gefällt, welche sich jedoch nach einigem Stehen in eine weifse Krystallmasse verwandelt. Das entstandene Salz

wurde mit etwas Aether gewaschen, schnell zwischen Fliefspapier getrocknet und zum ferneren Trocknen in eine Glocke über kaustischen Kalk gebracht; unter fortwährendem Ammoniakverlust färbte sich dasselbe dabei gelblich. Wurde das Salz in Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirte ein saures Ammoniaksalz. Von dem über Kalk getrockneten Salze wurde das relative Volumverhältnifs von Stickgas und Kohlensäure bestimmt und in neun Röhren ein Verhältnifs wie 1 : 2,37 erhalten. Dem neutralen Salze würde ein Verhältnifs wie 1 : 2, dem sauren Salze wie 1 : 2,66 entsprechen, woraus sich also ergiebt, dafs es nur ein Gemenge von neutralem und saurem alloxansaurem Ammoniak war.

b) *Saures alloxansaures Ammoniak.*

$C_8 N_2 H_2 O_8, N H_4 O + HO.$

Man erhält dieses Salz sehr leicht direct durch Sättigen von Alloxansäure mit Ammoniak; die Lösung krystallisirt dann bald beim freiwilligen Verdunsten an einem etwas erwärmten Orte wie schon beim vorigen Salze angeführt worden ist; so ist ein Ueberschufs von Ammoniak von durchaus keinem Nachtheil, obgleich die Flüssigkeit doch schöner und regelmäfsiger krystallisirt, wenn der letztere nicht vorhanden ist. Dieses Salz nach Analogie des Kalisalzes direct aus dem Alloxan darzustellen, ist nicht möglich; bei allen defshalb angestellten Versuchen wurde stets nur mykomelinsaures Ammoniak erhalten.

Das Salz krystallisirt in harten, glänzenden und durchsichtigen Krystallen, gewöhnlich mit einem Stich in's Gelbe. Herr Prof. Kopp war so gütig, die Krystallform derselben zu bestimmen. Nach der krystallographischen Bezeichnung von Naumann sind es Krystalle des monoklinoedrischen (zwei und eingliedrigen) Systems schiefes rhombisches Prisma ∞ P, jedes Ende begrenzt durch die Endfläche 0 P und zwei Octaëderflächen + P, die Kanten der Säule, durch welche die Orthodiagonale

geht, zugeschärft durch Flächen eines Prismas (∞ Pn) (n > 1). Das Salz ist in drei bis vier Theilen Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, und seine wässerige Lösung wird durch letzteren gefällt, es reagirt stark sauer. Um die Producte der trocknen Destillation desselben zu untersuchen, wurde das gepulverte Salz in einer kleinen Retorte erhitzt. Im Anfang beschlug dieselbe mit Wasser, worauf weifse Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak und Cyanammonium kamen, welche sich in der Vorlage zu weifsen Nadeln condensirten. Später wurden die Destillationsproducte weniger flüchtig, es sublimirte ein weifser pulverförmiger Körper, welcher Oxamid war, und in der oberen Wölbung der Retorte selbst condensirten sich lange Nadeln von Harnstoff; also sind die Zersetzungsproducte desselben Ammoniak, Kohlensäure, Cyansäure, Blausäure, Oxamid und Harnstoff.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd lieferte dieses Salz Stickgas und Kohlensäure im Volumverhältnifs wie 3 : 8, oder in sieben Röhren wie 350 : 956.

I. 0,397 Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0,3893 Grm. Kohlensäure und 0,1571 Grm.

II. 0,4835 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben, 0,4741 Grm. Kohlensäure und 0,178 Grm. Wasser.

Dieses giebt in Procenten berechnet für die Formel :

$$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ NH_4\ O + HO.$$

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_8	600,0	27,04	26,74	26,75
N_3	531,0	23,93	23,66	23,67
H_7	87,5	3,93	4,40	4,09
O_{10}	1000,0	45,10	45,30	45,49
	2218,5	100,00	100,00	100,00.

Alloxansäure und Baryt.

a) *Neutraler alloxansaurer Baryt.*

$C_8 N_2 H_2 O_8, 2 BaO + 4 aq.$

Dieses Salz läfst sich mit grofser Leichtigkeit aus dem Alloxan selbst erhalten und ist das Material zur Bereitung der Säure. Liebig und Wöhler haben dasselbe schon analysirt und Methoden zu seiner Darstellung gegeben, nämlich in eine erwärmte Alloxanlösung so lange Barytwasser einzutropfen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Will man sich dieses Salz in gröfseren Mengen behufs der Darstellung der Säure verschaffen, so thut man wohl am besten, es vermittelst Chlorbarium und Kalilauge zu bereiten. Man vermischt zu dem Ende in einem Kolben eine in der Kälte gesättigte Lösung von Alloxan, mit einer ebenfalls kalt gesättigten Lösung von Chlorbarium, ungefähr dem Volum nach zwei Theile von ersterer und drei Theile von der Chlorbariumlösung. Man erhitzt dieses Gemenge nun bis auf 60 — 70°, und setzt dann nach und nach, unter stetem Umschütteln, Kalilauge hinzu; beim jedesmaligen Zusatze derselben entsteht ein dicker käsiger, weifser Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder auflöst; es wird nun schnell mit dem Zusatze der Kalilauge fortgefahren, bis der weifse, käsige Niederschlag anfängt bleibend zu werden, in demselben Momente erfüllt sich die ganze Flüssigkeit fast augenblicklich mit einer grofsen Menge von alloxansaurem Baryt, welcher sich als ein schweres, körnig krystallinisches Pulver rasch zu Boden setzt. Sollte man zufällig so viel Kali zugesetzt haben, dafs die Flüssigkeit schon theilweise als eine weifse käsige Masse gefällt worden ist, so kann dieser Fehler leicht durch etwas hinzugefügte Alloxanlösung wieder gut gemacht werden, indem letztere den entstandenen Niederschlag mit Leichtigkeit löst. Beim richtigen Zusatze von Kalilauge ist wenig Alloxan mehr in der Flüssigkeit enthalten, wefshalb es in den meisten Fällen nicht lohnt,

dieselbe zum zweiten Male zu erwärmen und mit Kali zu versetzen. Was bei dieser Operation noch zu bemerken ist, ist wo möglich rasch zu verfahren, denn würde man zu lange mit dem jedesmaligen Zusatze einer neuen Portion Kali warten, so würde sich das Barytsalz schon ausscheiden, noch ehe die hinreichende Menge Alkali zugefügt worden ist, wodurch immer Alloxan in der Flüssigkeit zurückbliebe, und man genöthigt wäre, dieselbe wieder von neuem mit Kali zu behandeln. Das entstandene Chlorkalium läfst sich wegen der grofsen Schwerlöslichkeit des alloxansauren Baryts mit leichter Mühe durch Waschen von letzterem trennen.

b) *Saurer alloxansaurer Baryt.*

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, BaO + 3 aq.

Dieses Salz bildet sich immer bei der Bereitung der Alloxansäure aus dem neutralen Barytsalze mittelst Schwefelsäure; setzt man eine zur vollkommenen Zersetzung desselben nicht hinreichende Quantität von letzterer hinzu, so erhält man, wie auch schon oben angeführt, eine Alloxansäurelösung, welche dieses Salz enthält; läfst man dieselbe dann einige Tage an einem kühlen Orte stehen, so krystallisirt bei der richtigen Concentration das saure Barytsalz meistens heraus. Es bildet auf diese Weise Krystallrinden, welche aus kleinen weifsen undurchsichtigen Wärzchen bestehen. Sehr leicht erhält man dasselbe noch, wenn die Lösung des sauren alloxansauren Ammoniaks mit einer Chlorbariumlösung vermischt wird; nach mehrtägigem Stehen scheidet sich dann aus der concentrirten Lösung das obige Salz in reichlicher Menge ab; in schönen kleinen seidenglänzenden Wärzchen erhält man es, wenn man eine nicht sehr concentrirte wässerige Lösung bei 30° der Verdunstung überläfst.

Der saure alloxansaure Baryt ist im Wasser viel löslicher als das neutrale Salz, reagirt sauer, löst sich leicht in Alloxan-

säure; es ist ebenfalls löslich in Alkohol, von dem es aus seiner concentrirten wässerigen Lösung nicht gefällt wird.

I. 0,3923 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,1868 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,1239 Baryt.

II. 0,3017 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,1467 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,09627 Baryt.

III. 0,3405 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,166 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,108942 Baryt.

IV. 0,4629 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,325 Grm. Kohlensäure und 0,0926 Wasser.

Das Atomgewicht des Salzes ist berechnet = 3073,3.

gefunden		
I.	II.	III.
3029	2998	2990.

Dieses giebt in Procenten ausgedrückt für die Formel :

$$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ BaO + 3\ aq.$$

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV
BaO	956,8	31,13	31,58	31,91	31,99	—
C_8	600,0	19,52	—	—	—	19,15
N_2	354,0	11,40	—	—	—	—
H_5	62,5	2,22	—	—	—	2,22
O_{11}	1100,0	35,73	—	—	—	—
	3073,3	100,00.				

c) *Basisch alloxansaurer Baryt.*

Bei der Darstellung des neutralen Barytsalzes habe ich schon angeführt, dafs man eine dicke weifse, kleisterähnliche Fällung erhält, wenn man zu dem Gemisch von Alloxanlösung und Chlorbarium einen Ueberschufs von Kalilauge fügt; nimmt man statt derselben Ammoniak, so wird der Niederschlag gelatinöser, leichter löslich im Wasser, und scheint im Ganzen eine

Digitized by Google

Veränderung erlitten zu haben. Dieselbe Verbindung erhält man ebenfalls, wenn eine Alloxanlösung mit einem Ueberschufs von Barytwasser versetzt wird. Der entstandene Körper hat folgende Eigenschaften: Er löst sich in vielem Wasser auf, ebenfalls mit Leichtigkeit in Säuren und in Alloxanlösung, reagirt stark alkalisch und zieht aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an; diese Verbindung hat eine eben so starke Verwandtschaft zur Kohlensäure, wie Barytwasser selbst. Da sich dieses Barytsalz auf keine Weise, weder durch zugefügte Säuren, noch durch Alloxanlösung in neutralen alloxansauren Baryt überführen liefs, so war es wahrscheinlich, dafs diese Verbindung nur ein Zersetzungsproduct der Alloxansäure seyn möchte: um hierüber in's Klare zu kommen, wurde eine Lösung von Alloxansäure mit einem Ueberschufs von Barytwasser versetzt, da sich nun möglicher Weise Harnstoff gebildet haben konnte, so wurde aus der von dem entstandenen weifsen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit aller Baryt durch Kohlensäure entfernt, nach dem gelinden Abdampfen derselben bis zur Trockne wurde der Rückstand in Alkohol gelöst, der nach dem Verdampfen eine Menge Harnstoff hinterliefs, welcher mit Leichtigkeit durch sein charakteristisches Verhalten gegen Salpetersäure erkannt wurde. Es ist also jetzt durch die Bildung des Harnstoffs evident, dafs eine Zersetzung der Alloxansäure Statt gefunden hat, hier erleidet dieselbe also blofs durch einen Ueberschufs von Alkali dieselbe Veränderung schon in der Kälte, welche alle alloxansauren Salze in der Wärme erleiden, nämlich die Zerlegung der Alloxansäure in Harnstoff und Mesoxalsäure. Den entstandenen Barytniederschlag habe ich nicht weiter untersucht, er enthielt noch Stickstoff und war wahrscheinlich ein Gemenge von alloxansaurem und mesoxalsaurem Baryt mit Barylerdehydrat.

Alloxansäure und Kalk.

a) *Neutraler alloxansaurer Kalk.*

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ 2\ CaO + 10\ aq.$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine concentrirte Lösung von neutralem alloxansaurem Kali mit einer Chlorcalciumlösung vermischt, worauf sich dasselbe augenblicklich als ein weifses körniges Krystallpulver abschied. Man erhält es in kleinen stark glänzenden Krystallen, wenn man die verdünnten Lösungen dieser beiden Salze freiwillig verdampfen läfst. Eben so wie das correspondirende Barytsalz, kann man auch das neutrale Kalksalz direct aus dem Alloxan darstellen; alles was über die Bereitung des Barytsalzes gesagt worden ist, gilt auch für die des alloxansauren Kalks; der Kalk bildet eben so wie der Baryt, eine basische Verbindung mit Alloxansäure, welche dieselben Eigenschaften wie die Barytverbindung besitzt.

Der alloxansaure Kalk ist im Wasser löslicher wie das entsprechende Barytsalz, unlöslich in Alkohol, durch welchen seine wässerige Lösung gefällt wird; bei 100° verlieren die Krystalle Wasser und zerfallen.

I. 0,3223 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,1515 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,06292 Kalk.

II. 0,3295 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,1541 Grm. schwefelsauren Kalk = 0,06404 Kalk.

III. 0,522 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3035 Grm. Kohlensäure und 0,1975 Grm. Wasser.

Das Atomgewicht dieses Salzes ist :

berechnet	gefunden	
	I.	II.
3604	3585	3551

Also in Procenten ausgedrückt für die Formel :

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ 2\ CaO + 10\ aq.$

Digitized by

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
2 CaO	700,0	19,42	19,52	19,43	
C_8	600,0	16,64	—	—	15,85
N_2	354,0	9,82	—	—	—
H_{12}	150,0	4,16	—	—	4,20
O_{18}	1800,0	49,96	—	—	—
	3604,0	100,00.			

b) *Saurer alloxansaurer Kalk.*

C_8 N_2 H_2 O_8, CaO + 6 aq.

Die Darstellung des sauren Kalksalzes ist ganz analog derjenigen des sauren Barytsalzes. Man mischt eine concentrirte Lösung von saurem alloxansaurem Ammoniak mit einer Chlorcalciumlösung; ist die letztere concentrirt, so erfolgt die Fällung des Salzes schon gleich als ein krystallinisches Pulver; ist der Concentrationsgrad beider Lösungen aber richtig getroffen, so scheiden sich nach einigen Tagen schöne Krystalle des Salzes aus der Lösung ab.

Es krystallisirt in durchsichtigen glänzenden Krystallen, welche übrigens, der Luft ausgesetzt, sehr schnell verwittern; über Schwefelsäure verliert dieses Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Krystallwasser. Es ist ungefähr in 20 Theilen Wasser löslich, die Lösung schmeckt herbe und bitter; es ist ebenfalls löslich in Alkohol, indem seine wässerige Lösung durch letzteren nicht gefällt wird. Die Existenz eines sauren Baryt- und Kalksalzes sind wohl mit als die stärksten Beweise der zweibasischen Natur der Alloxansäure anzusehen.

I. 0,2165 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0805 Grm. schwefelsauren Kalk.

II. 0,115 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,425 Grm. schwefelsauren Kalk.

Digitized by Google

III. 0,198 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0735 Grm. schwefelsauren Kalk.

Das Atomgewicht des bei 100° getrockneten Salzes ist :

berechnet	gefunden		
	I.	II.	III.
2241,5	2264	2281	2215.

Also hat das bei 100° getrocknete Salz die Zusammensetzung : $C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, CaO + HO, oder in Procenten ausgedrückt :

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
Kalk	350,0	15,61	15,34	15,85	15,74
Alloxansäure	1779,0	78,38	—	—	—
Wasser	112,5	6,01	—	—	—
	2241,5	100,00.			

I. 0,511 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,1028 Grm. Wasser.

II. 0,306 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0624 Grm. Wasser.

Für die Formel : $C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, CaO + 6 aq. berechnen sich folgende Werthe :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
$C_8\ N_2\ H_2\ O_8$ {CaO, HO}	2241,5	79,86	—	—
5 HO	562,5	20,14	20,13	20,21.

Alloxansaure Magnesia.

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, 2 MgO + 10 aq.

Die Darstellung dieses Salzes geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie auch die des neutralen alloxansauren Kalks, nämlich durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von alloxansaurem

Kali; nach einiger Zeit erhält man sodann eine reichliche Krystallisation desselben, durch vorsichtige Concentration der Mutterlauge läfst sich dann noch mehr von dem Salze erhalten. Es krystallisirt in Rinden, welche aus kleinen seidenglänzenden feinen Wärzchen bestehen, die in ihrem äufseren Ansehen viele Aehnlichkeit mit dem chinasauren Kalke haben. Das Salz ist ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol, durch welchen eine wässerige concentrirte Lösung gefällt wird.

I. 0,3767 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,1622 Grm. schwefelsaure Magnesia = 0,055172 Magnesia.

II. 0,359 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,1595 Grm. schwefelsaure Magnesia = 0,05425 Magnesia.

III. 0,3095 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben 0,138 Grm. schwefelsaure Magnesia = 0,04694 Magnesia.

IV. 0,619 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,405 Grm. Kohlensäure und 0,269 Grm. Wasser.

Atomgewicht des Salzes :

berechnet	gefunden		
	I.	II.	III.
3420,6	3526	3418	3431.

Für die Formel : C_8 N_2 H_2 O_8, 2 MgO + 10 aq. erhält man in Procenten ausgedrückt :

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
2 MgO	516,6	15,10	14,65	15,11	15,16	
C_8	600,0	17,60	—	—	—	17,84
N_2	354,0	10,35	—	—	—	—
H_{12}	150,0	4,37	—	—	—	4,68
O_{18}	1800,0	52,58	—	—	—	—
	3420,6	100,00.				

Alloxansäure und Manganoxydul.

Das Manganoxydulsalz wurde durch Fällung des essigsauren oder schwefelsauren Manganoxyduls vermittelst alloxansaurem Kali zu erhalten versucht. Setzt man zu einer der vorbenannten Manganlösungen eine Lösung des alloxansauren Kalis, so entsteht bei den ersten Tropfen des zugesetzten Fällungsmittels schon ein Niederschlag, der sich jedoch beim Umschütteln in der Flüssigkeit wieder löst; erst bei einem Ueberschufs des Kalisalzes bildet sich ein reicher flockiger, weifser Niederschlag; derselbe wurde, da er in Wasser etwas löslich ist, sorgfältig vor der Luft geschützt mit verdünntem Weingeist gewaschen. Mit der Luft in Berührung gelassen, färbt er sich bald braun, zerfliefst und trocknet dann zu einer braunen gummigen Masse ein, die sich leicht in Wasser löst. Der entstandene weifse Niederschlag wurde schnell in einen passenden Apparat gebracht und bei einer Temperatur von 90 — 100° in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas getrocknet. Er bildete auf diese Weise ein weifses amorphes Pulver, welches sich nun nicht mehr an der Luft veränderte, selbst mit Wasser befeuchtet und der Einwirkung derselben ausgesetzt, erlitt es keine Veränderung; es löst sich ferner mit Leichtigkeit in Alloxansäure und wird durch Alkohol aus dieser Lösung wieder gefällt.

Es wurden mehrere Analysen dieser Verbindung gemacht, woraus sich denn ergab, dafs sie noch eine bedeutende Menge von Kali enthielt; da die unter sich vollkommen übereinstimmenden Resultate durchaus keiner wahrscheinlichen Formel entsprachen, so vermuthete ich, dafs die Alloxansäure in dieser Verbindung ebenfalls eine Zersetzung erlitten haben möchte; um hierüber Gewifsheit zu erhalten, bedurfte es blofs einer qualitativen Stickstoffbestimmung. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde ein constantes Volumverhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 6 beobachtet, wodurch es nun zur Evidenz

bewiesen wurde, dafs hier eine Zersetzung der Alloxansäure Statt gefunden hatte. Die analysirte Verbindung war wahrscheinlich ein Gemenge von mesoxalsaurem Manganoxydul mit alloxansaurem Kali.

Kohlensaures Manganoxydul löst sich mit Leichtigkeit in Alloxansäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche beim freiwilligen Verdunsten ein Salz in krystallinischen Körnern hinterläfst; es wurde nicht weiter untersucht. Zu den Cadmiumsalzen verhält sich das alloxansaure Kali auf eine ähnliche Weise, wie zu den Mangansalzen; unter denselben Bedingungen entsteht ein weifser Niederschlag, welcher aber ebenfalls Kali enthält. Metallisches Cadmium löst sich in Alloxansäure unter Wasserstoffentwickelung zu einem sauren Salze auf.

Alloxansäure und Zinkoxyd.

a) *Basisch alloxansaures Zinkoxyd.*

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ 3\ ZnO + 8\ aq.$

Man kann dieses Salz auf mancherlei Weise erhalten, entweder direct aus dem kohlensauren Zinkoxyd, mittelst Alloxansäure, oder durch Fällung eines Zinksalzes mit alloxansaurem Kali. Die Analysen 1, 2 und 5 wurden von dem nach ersterer Methode, die Analysen 3 und 4 von dem nach letzterer Methode bereiteten Salze gemacht. Uebergiefst man frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd mit etwas überschüssiger Alloxansäurelösung, so wird die Kohlensäure vollständig ausgetrieben, ein Theil des Zinkoxyds wird zu saurem Salze gelöst und der andere Theil bleibt, vorausgesetzt, dafs man nicht zu viel Alloxansäure zugesetzt hat, als basisches alloxansaures Zinkoxyd zurück. Noch leichter erhält man diese Verbindung, wenn man essigsaures oder schwefelsaures Zinkoxyd mit alloxansaurem Kali fällt; beim Vermischen beider Lösungen entsteht ein dicker weifser Niederschlag, welcher durch Zusatz von etwas Alkohol

noch vermehrt wird. Hierbei zersetzen sich 6 Atome schwefelsaures Zinkoxyd mit 5 Atomen alloxansaurem Kali; es entstehen 2 Atome basisches Zinksalz, 6 Atome schwefelsaures Kali und 4 Atome saures alloxansaures Kali. Derselbe bietet, im Vacuum getrocknet, dieselben Eigenschaften dar, wie der direct aus Alloxansäure und kohlensaurem Zinkoxyd erhaltene, nämlich er trocknet zu einer durchsichtigen hornartigen, gesprungenen Masse ein, welche sich zu einem blendendweifsen Pulver zerreiben läfst. Sehr schwer löslich in Wasser, vor dem Trocknen jedoch leichter als nachher. Löslich in Alloxansäure zu einem sauren Salze.

Zur Analyse wurde das im Vacuum getrocknete Salz mit Schwefelsäure geglüht, aufgelöst und das Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron präcipitirt, getrocknet und geglüht.

I.	0,4825	Grm. Substanz	gaben	0,113	Grm.	Zinkoxyd
II.	0,340	„	„	0,1205	„	„
III.	0,351	„	„	0,125	„	„
IV.	0,3085	„	„	0,111	„	„

V. 0,5385 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,2725 Grm. Kohlensäure und 0,1495 Grm. Wasser.

Atomgewicht des Salzes :

berechnet	gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
4188,6	4208	4259	4239	4193.

Für die Formel : C_8 N_2 H_2 O_8, 3 ZnO + 8 aq. in 100 Theilen berechnet :

		berechnet	gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
3 ZnO	1509,6	36,00	35,87	35,44	35,61	35,97	
C_8	600,0	14,32	—	—	—	—	13,80
N_2	354,0	8,53	—	—	—	—	—
H_{10}	125,0	2,98	—	—	—	—	3,08
O_{16}	1600,0	38,17	—	—	—	—	—
	4188,6	100,00.					

Digitized by

Bei 100° getrocknet, verliert dieses Salz 8 At. Krystallwasser und hat alsdann die Formel : $C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, 3 ZnO.

0,631 Grm. Substanz verloren bei 110° getrocknet 0,1325 Grm. Wasser.

Dieses ist berechnet :

		berechnet	gefunden
3 ZnO / $C_8\ N_2\ H_2\ O_8$	3288,6	78,51	—
8 HO	900	21,49	21,39.

b) *Saures alloxansaures Zinkoxyd.*

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, ZnO + 5 aq.

Man erhält dasselbe mit grofser Leichtigkeit, wenn man das vorhergehende Salz in Alloxansäure löst, oder indem man kohlensaures Zinkoxyd mit einem Ueberschufs von letzterer behandelt. In beiden Fällen erhält man eine klare Lösung dieses Salzes. Dieselbe besitzt einen ganz süfsen Geschmack, ohne von dem eckelhaften, metallischen Geschmack begleitet zu seyn, welcher den Zinksalzen eigenthümlich ist. Ueberläfst man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so trocknet sie erst zu einem Gummi ein, welches aber nach und nach eine krystallinische Beschaffenheit annimmt; man erhält auf diese Weise krystallinische Rinden, welche ganz aus kleinen Wärzchen bestehen, von welchen man die klebrige Mutterlauge ohne grofsen Verlust durch Abspülen entfernen kann. Dieses Salz ist ziemlich löslich in Wasser, ebenso auch in Alkohol; die concentrirte wässerige Lösung wird durch absoluten Alkohol nicht getrübt.

Zur Analyse wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz verwendet, das Zinkoxyd wurde dabei wie beim vorhergehenden Salze bestimmt.

I. 0,193 Grm. Substanz gaben 0,0881 Grm. Zinkoxyd

II. 0,399 „ „ „ 0,069 „ „

III. 0,3275 Grm. Substanz gaben, beim Verbrennen mit chromsaurem Blei, 0,2475 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

Atomgewicht des Salzes :

berechnet	gefunden	
	I.	II.
2844,7	2815	2840.

Für die Formel C_8 N_2 H_2 O_8, ZnO + 5 aq. erhält man :

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
ZnO	503,2	17,68	17,87	17,69	
C_8	600,0	21,09	—	—	20,64
N_2	354,0	12,44	—	—	—
H_7	87,5	3,06	—	—	3,56
O_{13}	1300,0	45,73	—	—	—
	2844,7	100,00.			

Alloxansäure und Nickeloxyd.

Neutrales alloxansaures Nickeloxyd.

C_8 N_2 H_2 O_8, 2 NiO + 4 aq.

Zu der Darstellung dieses Salzes wurde eine Auflösung der Alloxansäure mit frisch gefälltem kohlensaurem Nickeloxyd behandelt, welches sich sehr leicht darin löst. Die stark saure Lösung trocknet im Vacuum zu einem klebrigen grünen Gummi ein, welches selbst nach langem Stehen nicht krystallisirt; durch einen Ueberschufs von zugesetztem Alkohol wird die Flüssigkeit gröfstentheils als eine flockige grüne Masse gefällt, welche das neutrale alloxansaure Nickeloxyd ist. Die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit schied beim Verdampfen ein krystallinisches, weifsgrünes Pulver in sehr

geringer Menge ab; der gröfste Theil trocknete jedoch zu einem sauren grünen Gummi ein. Der durch Alkohol entstandene, weifsgrüne, flockige Niederschlag wurde mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, schnell zwischen Fliefspapier geprefst und im Vacuum getrocknet. Bleibt derselbe feucht an der Luft liegen, so zieht er mit grofser Begierde Wasser an und zerfliefst, trocknet darauf aber bald wieder zu einer durchsichtigen grünen Masse ein, welche nun keine Feuchtigkeit mehr anzieht. Der im luftverdünnten Raum getrocknete Niederschlag stellt ein weifslichgrünes Pulver dar, unlöslich in Alkohol und Aether, einmal trocken, erhält es sich unverändert an der Luft. Mit Wasser in Berührung gebracht, zerlegt es sich in ein lösliches und ein unlösliches Salz, von dem jedoch letzteres den kleinsten Theil ausmacht.

Die Atomgewichtsbestimmungen des Salzes wurden bei I und II durch Glühen, mehrmaliges Befeuchten mit Salpetersäure und abermaliges Glühen bewerkstelligt. Bei III wurde das Salz mit Salpeter und Soda gemengt, geglüht, in Wasser gelöst und das abfiltrirte Nickeloxyd nach dem Trocknen wieder geglüht.

I. 0,157 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,046 Grm. Nickeloxyd.

II. 0,341 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,102 Grm. Nickeloxyd.

III. 0,476 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1345 Grm. Nickeloxyd.

IV. 0,5655 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,408 Grm. Kohlensäure und 0,1385 Grm. Wasser.

Dieses in Procenten berechnet giebt für das bei 100° getrocknete Salz die Formel : C_8 N_2 H_2 O_8, 2 NiO + 4 aq.

19*

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
2 NiO	939,3	29,64	29,29	29,91	28,26	
C_8	600,0	18,93	—	—	—	19,67
N_2	354,0	11,17	—	—	—	—
H_6	75,0	2,36	—	—	—	2,71
O_{12}	1200,0	47,90	—	—	—	—
	3168,3	100,00.				

Ich habe erwähnt, dafs das eben beschriebene Salz durch Wasser in zwei Salze zerlegt würde, von dem unlöslichen Salze erhielt ich zu wenig zur Analyse; das lösliche Salz trocknete zu einer durchsichtigen grünen, glasglänzenden Masse ein, welche zerrieben ein weifsgrünes Pulver bildete; es wurde bei 100° getrocknet und zwei Atomgewichtsbestimmungen davon gemacht, aus welchen sich folgende Zusammensetzung für dasselbe ergiebt: C_8 N_2 H_2 O_8, 3 NiO + HO.

I. 0,5070 Grm. Substanz gaben 0,2117 Grm. Nickeloxyd.
II. 0,4310 „ „ „ 0,181 „ „

Atomgewicht:

berechnet	gefunden	
	I.	II.
3310,5	3375	3355.

In Procenten berechnet, erhält man für die Formel:

3 NiO + C_8 N_2 H_2 O_8 + HO.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
3 NiO	1409,0	42,69	41,74	41,99
C_8 N_2 H_2 O_8	1779,0	53,90	—	—
HO	112,5	3,41	—	—
	3310,5	100,00.		

Alloxansäure und Kobaltoxydul.

Frisch gefälltes Kobaltoxydul löst sich leicht unter Kohlensäureentwickelung in einer wässerigen Alloxansäurelösung auf. Die entstandene rothe Lösung wird von Alkohol nur zu einem kleinen Theil in röthlichweifsen Flocken gefällt; im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, trocknete sie zu einem rothen klebrigen Gummi ein, welches sich nach vier- bis sechswöchentlichem Stehen in ein Magma von kleinen warzenförmigen Krystallen verwandelt hatte. Das mit Wasser abgespülte Salz stellte lufttrocken ein rosenrothes krystallinisches, zusammenbackendes Pulver dar, es war unlöslich in Alkohol und nur zum Theil löslich in Wasser. Zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet, wobei es eine blauviolette Farbe annahm, das Kobaltoxydul wurde als schwefelsaures Salz bestimmt.

I. 0,2906 Grm. Substanz gaben 0,1228 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,05937 Kobaltoxydul.

II. 0,2558 Grm. Substanz gaben 0,1095 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul = 0,05293 Kobaltoxydul.

III. 0,4822 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3933 Grm. Kohlensäure und 0,0861 Grm. Wasser.

Dieses in Procenten berechnet, giebt :

	I.	II.	III.
Kobaltoxydul	20,43	20,68	—
Kohlenstoff	—	—	22,24
Wasserstoff	—	—	1,98.

Nach diesen Zahlen ist das relative Verhältnifs der Atome von Kohlenstoff zu Kobaltoxydul wie 6,8 : 1,0 wornach das analysirte Salz also nur ein Gemenge wäre.

Dem sauren Kobaltsalze $C_8 N_2 H_2 O_8$, CoO + HO entspricht folgende procentische Zusammensetzung :

		berechnet
Co	469,0	19,87
C_8	600,0	25,42
H_3	37,5	1,58.

Die Zusammensetzung des analysirten Salzes nähert sich am meisten der eben angeführten; der zu grofse Gehalt an Kobaltoxydul und der Mindergehalt an Kohlenstoff haben in einer Verunreinigung mit dem neutralen Salze ihren Grund.

Alloxansaures Quecksilberoxyd.

$\overline{Al}$, 2 HgO + 3 HO.

Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen des kohlensauren Quecksilberoxyds in wässeriger Alloxansäure und Fällen der Lösung durch absoluten Alkohol. Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen sehr leicht, sie trübt sich und scheidet ein Quecksilberoxydulsalz als ein schuppiges Pulver ab. Die durch Alkohol bewirkte Fällung bildet nach dem Trocknen ein voluminöses, glänzend weifses Pulver, welches im Wasser unlöslich ist. Das bei 100° getrocknete Salz entspricht der Zusammensetzung :

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, 2 HgO.

0,4325 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,280 Grm. Calomel.

0,340 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1485 Grm. Kohlensäure.

Der Formel : $C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, 2 HgO entsprechen :

		berechnet	gefunden
2 HgO	2731,6	60,55	59,68
C_8	600,0	13,30	13,10.

0,391 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,049 Grm. Wasser oder 12,55 pC. HO.

Das lufttrockne Salz hätte dann die Formel :

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, 2 Hg + 6 aq.

in Procenten berechnet :

		berechnet	gefunden
$C_8\ N_2\ H_2\ O_8$, 2 HgO	4510,6	86,81	—
6 HO	675,0	13,19	12,55.
	5185,6.		

Alloxansäure und Bleioxyd.

a) *Basisches alloxansaures Bleioxyd.*

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ 3\ PbO + aq.$

Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer Alloxansäurelösung mit einer basisch-essigsauren Bleilösung, es entsteht ein dicker weifser Niederschlag, löslich in Alloxansäure, unlöslich im Wasser; er stellte nach dem Trocknen im Vacuum ein blendend weifses, perlmutterglänzendes Pulver dar.

I. 0,3005 Grm. Substanz, lufttrocken, gaben 0,2845 Grm. schwefelsaures Blei = 0,209286 Bleioxyd.

II. 0,3395 Grm. Substanz gaben 0,318 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,233930 Bleioxyd.

III. 0,3635 Grm. Substanz gaben 0,340 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,250114 Bleioxyd.

IV. 0,7375 Grm. Substanz gaben 0,2645 Grm. Kohlensäure und 0,0645 Grm. Wasser.

Dieses giebt für die Formel : $C_8\ N_2\ H_3\ O_9,\ 3\ PbO + aq.$ in 100 Theilen berechnet :

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	VI.
3 PbO	4183,5	68,86	69,64	68,90	68,80	
C_8	600,0	9,87	—	—	—	9,78
N_2	354,0	5,82	—	—	—	—
H_3	37,5	0,61	—	—	—	0,96
O_9	900,0	14,84	—	—	—	—
	6075,0	100,00.				

0,3375 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0,326 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,2390 Bleioxyd.

0,3195 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,3055 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Dieses giebt für das bei 100° getrocknete Salz die Formel

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8 + 3\ PbO.$

Digitized by Google

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
3 PbO	4183,5	70,16	70,83	70,33
C_8 N_2 H_2 O_8	1779,0	29,67	—	—
	5962,5	100,00.		

b) *Saures alloxansaures Bleioxyd.*

C_8 N_2 H_2 O_8, PbO + 3 aq.

Man erhält dieses Salz ebenfalls durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd in Alloxansäure, die Lösung trocknet oft beim freiwilligen Verdunsten zu einem klebrigen Gummi ein, welches erst nach einiger Zeit krystallisirt, manchmal krystallisirt die Lösung sehr leicht und liefert bis auf den letzten Tropfen Krystalle des Salzes. Ich habe gefunden, dafs ein geringer Zusatz von Alkohol bis zum schwachen Opalisiren der Flüssigkeit, die Krystallisation derselben sehr befördert, vorzüglich wenn man beim Abdampfen die Temperatur von 30° nicht übersteigt. Das Salz krystallisirt in dicken Warzen, welche aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehen, es ist ziemlich löslich in Wasser, einmal krystallinisch abgeschieden, jedoch schwerer als man vermuthen sollte, da es nur aus einer sehr concentrirten Lösung krystallisirt. Durch Alkohol wird das Salz zerlegt in Alloxansäure und $^1/_2$ alloxansaures Bleioxyd. Beim Trocknen verliert es 2 At. Wasser äufserst langsam, es färbt sich dabei etwas gelblich, obgleich noch keine Zersetzung Statt findet.

I. 0,635 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,3435 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,25268 Bleioxyd.

II. 0,554 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,299 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,21995 Bleioxyd.

III. 0,7933 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,4992 Grm. Kohlensäure und 0,1349 Grm. Wasser.

Atomgewicht :

berechnet	gefunden	
	I.	II.
3510	3555	3513.

Die Zusammensetzung des Salzes nach Procenten berechnet, giebt für C_8 N_2 H_2 O_8, PbO + 3 aq.

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III
PbO	1394,5	39,72	39,78	39,70	—
C_8	600,0	17,09	—	—	17,16
N_2	354,0	10,08	—	—	—
H_5	62,5	1,78	—	—	1,86
O_{11}	1100,0	31,33	—	—	—
	3511,0	100,00.			

I. 0,442 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0285 Grm. Wasser
II. 0,116 „ „ „ „ „ 0,070 „ „

Das bei 100° getrocknete Salz hat also die Formel :

$$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ PbO + HO,$$

in Procenten :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_8 N_2 H_2 O_8 PbO HO	3286,0	93,54	—	—
2 HO	225,0	6,46	6,44	6,27.

c) $^{4}/_{3}$ *Alloxansaures Bleioxyd.*

3 PbO + 2 (C_8 N_2 H_2 O_8) + 8 aq.

Man erhält diese Verbindung durch Fällen einer Lösung von saurem alloxansaurem Bleioxyd mit absolutem Alkohol; der entstandene weifse und käsige Niederschlag zerfliefst an der Luft, so lange er noch feucht ist, zu einem durchsichtigen Gummi, er wurde defshalb schnell im Vacuum getrocknet. So erhalten, bildet er ein weifses Pulver, löslich in Säuren, nur zu einem kleinen

Theil in Wasser löslich, indem es von demselben in saures und neutrales Salz zerlegt wird. Bei 100° verliert es sehr langsam 6 Atome Wasser.

I. 0,331 Grm. Substanz, lufttrocken, gaben 0,219 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,161102 Bleioxyd.

II. 0,292 Grm. Substanz, lufttrocken, gaben 0,191 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,140504 Bleioxyd.

Dieses für die Formel 2 (C_8 N_2 H_2 O_8) 3 PbO + 8 aq. in Procenten berechnet, giebt :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
3 PbO	4183,5	48,41	48,67	48,15
2 (C_8 N_2 H_2 O_8)	3558,0	41,17	—	—
8 HO	900,0	10,42	—	—
	8641,5	100,00.		

I. 0,7405 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0,529 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,38914 Bleioxyd.

II. 0,3395 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0,240 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,17655 Bleioxyd.

III. 0,731 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,1365 Grm. Wasser.

IV. 0,9933 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,078 Grm. Wasser.

Dieses giebt für das bei 100° getrocknete Salz die Formel: 2 (C_8 N_2 H_2 O_8) 3 PbO + 2 aq. in Procenten :

		berechnet	gefunden	
		I.	II.	III.
3 PbO	4183,5	52,51	52,52	52,00
2 (C_8 N_2 H_2 O_8)	3558,0	44,66	—	—
2 HO	225,0	2,83	—	—
	7966,5.			

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
$3 PbO + 2 (C_8 N_2 H_2 O_8) + 2 HO$	7966,5	92,19	—	—
	675,0	7,81	7,88	7,85.

d) *Neutrales alloxansaures Bleioxyd.*

$C_8 N_2 H_2 O_8$, 2 PbO + 2 aq.

Wird das vorige Salz mit Wasser behandelt, so löst dasselbe saures alloxansaures Bleioxyd auf und das neutrale Salz bleibt ungelöst, es bildet ein weifses lockeres Pulver, unlöslich in Wasser. Es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,3945 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0,3125 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,2298 Grm. Bleioxyd.

II. 0,457 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0,364 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 0,2677 Grm. Bleioxyd.

III. 0,7075 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz, gaben 0,3281 Grm. Kohlensäure und 0,0818 Grm. Wasser.

Dieses giebt für das bei 100° getrocknete Salz die Formel

$C_8 N_2 H_2 O_8$, 2 PbO + 2 aq.

In Procenten:

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
PbO_2	2789	58,19	58,28	58,59	—
C_8	600	12,51	—	—	12,76
N_2	354	7,17	—	—	—
H_4	50	1,04	—	—	1,28
O_{10}	1000	21,09	—	—	—
	4793	100,00.			

Alloxansäure und Kupferoxyd.

a) *Neutrales alloxansaures Kupferoxyd.*

$C_8 N_2 H_2 O_8$, 2 CuO + 8 aq.

Behandelt man einen Ueberschufs von frisch gefälltem kohlensaurem Kupferoxyd mit Alloxansäure, so erhält man eine tief

dunkelgrüne saure Lösung desselben, einige Zeit sich selbst überlassen, trübt sie sich und setzt in reichlicher Menge einen bläulichgrünen Niederschlag ab, welcher ein basisches Salz ist; die davon abfiltrirte Flüssigkeit trocknet zu einer schwarzgrünen unkrystallinischen Masse ein. Es ist mir nicht immer gelungen, das neutrale Salz nach Willkür zu erhalten, mehreremale konnte ich die erhaltene Lösung nicht zum Krystallisiren bringen, indem sie gummiähnlich eintrocknete. Man erhält das krystallisirte neutrale Salz am besten auf die Weise, dafs man die obenerwähnte grüne Lösung gleich nach Abfiltration vom ungelösten kohlensauren Kupferoxyd mit einem Ueberschufs von Alloxansäure vermischt, bis sie ihre dunkelgrüne Farbe in eine hellblaue umgeändert hat. Durch ein paar Tropfen, die man auf einem Glas verdunsten läfst, kann man leicht sehen, ob die Flüssigkeit krystallisirt, thut sie es noch nicht, so mufs noch mehr Alloxansäure zugefügt werden. Nach dem freiwilligen Verdunsten krystallisirt dieselbe bis auf den letzten Tropfen in schön blauen glänzenden Wärzchen. Das Salz ist in 5 — 6 Thl. Wasser löslich; beim Erhitzen wird die Lösung grün, durch Alkohol wird sie in grünen Flocken gefällt; die Alloxansäure verhindert die Fällung durch Alkalien. Bei 100° verliert dieses Salz sein Krystallwasser noch nicht, obgleich die Krystalle undurchsichtig und grün werden.

0,4696 Grm. verloren blofs 4 Milligramme beim Trocknen.
0,4426 » » » 2½ » » »

Zur Analyse wurde das Salz mehrmals mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, wobei es schwach explodirte.

I. 0,4307 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1172 Grm. Kupferoxyd.

II. 0,4618 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,2813 Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser.

Dieses giebt für die Zusammensetzung des Salzes :

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ 2\ CuO + 8\ aq.$

in Procenten :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
2 CuO	991,4	27,01	27,21	—
C_8	600,0	16,34	—	16,61
N_2	354,0	9,64	—	—
H_{10}	125,0	3,40	—	3,17
O_{16}	1600,0	43,61	—	—
	3670,4	100,00.		

b) *Basisches alloxansaures Kupferoxyd.*

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ 3\ CuO + HO.$

Ich habe die Darstellung dieses Salzes beim vorhergehenden Salze schon angeführt, es bildet nach dem Trocknen ein bläulich grünes Pulver, unlöslich im Wasser, es wurde bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen.

I. 0,260 Grm. Substanz gaben 0,1155 Grm. Kupferoxyd.

II. 0,211 „ „ „ 0,0934 „ „

Dieses in Procenten berechnet, giebt für die Formel :

$C_8\ N_2\ H_2\ O_8,\ 3\ CuO + HO.$

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
3 CuO	1487,1	44,02	41,12	44,26
$\overline{Al}$	1799,0	52,65	—	—
HO	112,5	3,33	—	—

Alloxansaures Aethyloxyd.

Sehr interessant und beweisend für die Constitution der Alloxansäure wäre die Hervorbringung eines Aethers gewesen, wenn auch bei einer so evident zweibasischen Säure die Existenz

Einen ferneren Beweis der zweibasischen Natur der Alloxansäure hätte ich gerne noch durch die Darstellung ihrer Doppelsalze geliefert, wenn mir die Kostbarkeit der Säure nicht Schranken gesetzt hätte; übrigens genügen die angeführten Thatsachen hinlänglich, die Constitution der Alloxansäure festzustellen.

(Schlufs folgt im nächsten Heft.)

Ueber den Zusammenhang zwischen Senföl und Knoblauchöl;

von *Theodor Wertheim.*

In einer kleineren Mittheilung über das flüchtige Oel der Alliaria officinalis (siehe Seite 52 des LII. Bandes der Annalen) sprach ich vor einiger Zeit die Vermuthung aus, dafs das Senföl als die Schwefelcyanverbindung des Allyls betrachtet werden könne. In einer ausführlichen, sehr interessanten Arbeit, die zu gleicher Zeit erschien, suchte Will diese meine Ansicht über die Constitution des Senföls von seinem Standpunkte aus zu begründen. Nach manchem vergeblichen Versuche in dieser Richtung ist es mir endlich neuerlichst gelungen, die directesten Beweise für die Richtigkeit derselben herzustellen; sie sind in den Versuchen enthalten, zu deren Auseinandersetzung ich jetzt schreiten will.

1) Setzt man Senföl in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre bei ungefähr 120° längere Zeit hindurch der Einwirkung von Natronkalk aus, so bemerkt man beim Oeffnen keine Spur mehr von dem intensiv scharfen Geruch desselben; ein

aromatisch lauchartiger ist an seine Stelle getreten. Modificirt man diesen Versuch dergestalt, dafs man die Glasröhre vor dem Zuschmelzen knieförmig biegt und bringt nun den Apparat im Oelbade vorerst in senkrechte Lage, wobei das etwa unverändert übergehende Senföl immer wieder in das Gemische des Natronkalkes zurückfliefsen mufs, und erst dann, wenn man die Reaction für beendigt hält, in horizontale Lage, um das übergehende Destillat in dem leeren Schenkel der Glasröhre aufzufangen, so sammelt sich bei fortgesetzter Erwärmung in demselben allmälig eine vollkommen farblose ölartige Flüssigkeit in ziemlicher Menge an. Hat man etwa 50 — 60 Tropfen Senföl zu dem Versuche angewendet, so kann man nach beiläufig zwölfstündiger Erwärmung in senkrechter Lage die Destillation beginnen. Das erhaltene Destillat besitzt den Geruch und die übrigen Eigenschaften des Allyloxydes, sowie dieses durch Zerlegung des salpetersauren Silberoxyd-Allyloxydes mittelst Alkali erhalten wird. Ich bin an dieser Stelle genöthigt, mir selbst vorzugreifen, indem ich den chemischen Charakter des Allyloxydes einigermafsen erörtere, ohne dessen Kenntnifsnahme das Verständnifs dieser Versuche unmöglich wäre. Das ausführliche Studium dieses merkwürdigen Körpers und seiner Verbindungen wird den Gegenstand einer gröfseren Abhandlung bilden, die ich später zu veröffentlichen gedenke. Das Allyloxyd im freien Zustande ist aufserordentlich geneigt, sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft höher zu oxydiren. Dieser Umstand setzt der Reindarstellung dieses Körpers zum Behuf der Analyse grofse Schwierigkeiten entgegen, und besonders bei verhältnifsmäfsig kleinen Quantitäten desselben ist die Zeit, die zur Einbringung der Substanz in die Kügelchen verwendet wird, schon hinreichend eine weit fortgeschrittene Oxydation zu veranlassen. Defshalb ging ich auch an die Analyse des Körpers nur in der Absicht, das Allylverhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoffe darin nachzuweisen, indem begreiflicher Weise die Thatsache eines

solchen Verhältnisses allein schon genügen konnte, den ganzen Hergang zu erklären. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde in dem ursprünglichen Destillationsapparate entwässert, indem in dem leeren Schenkel desselben eine Einschnürung angebracht und vor dem Zuschmelzen ein Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums eingetragen wurde. Die Einschnürung hatte den Zweck, zu verhindern, dafs das eingebrachte Chlorcalcium während der senkrechten Lage des Apparates in den vollen Schenkel desselben fiele.

I. 0,1861 Grm. der so dargestellten Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,4545 Grm. Kohlensäure und 0,1557 Grm. Wasser.

II. 0,1820 Grm. von einer späteren Bereitung gaben 0,4350 Grm. Kohlensäure und 0,1498 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	gefunden	
	I.	II.
Kohlenstoff	67,17	65,71
Wasserstoff	9,30	9,14.

Berechnet man nun die Mengen des Wasserstoffs, die zu den erhaltenen Mengen des Kohlenstoffs im Allylverhältnisse stehen, so ergeben sich folgende Zahlen :

	I.	II.
Kohlenstoff	67,17	65,71
Wasserstoff	9,21	9,01.

In beiden Versuchen fällt der gefundene mit dem in diesem Sinne berechneten Wasserstoff fast vollständig zusammen, so dafs das Resultat der Analyse im vollsten Einklange steht mit der Voraussetzung, dafs die analysirte Substanz das Radikal Allyl enthalte.

Untersucht man nach beendeter Operation den Rückstand im gefüllten Schenkel des Apparates, so zeigen die einfachsten

Versuche, dafs er Schwefelcyannatrium in bedeutender Menge enthält. Man braucht z. B. nur dem Gemenge einige Tropfen Eisenchloridlösung zuzusetzen und dasselbe mit Salzsäure zu neutralisiren, um sogleich eine intensiv-blutrothe Färbung zu erhalten. Manchmal ist jedoch ein gröfserer Zusatz von Eisenchloridlösung nöthig, weil durch einen secundären Zersetzungsprocefs in Folge der Einwirkung des überschüssigen Alkalis auf das entstandene Schwefelcyannatrium kleinere, oder gröfsere Mengen von Schwefelnatrium erzeugt werden, wodurch die ersten Antheile von Eisenoxydsalz, in dem Maafse, als man sie hinzusetzt, immer wieder sogleich zu Oxydulsalz reducirt werden. Diese Störung wird vollkommen beseitigt, wenn man die mit Salzsäure neutralisirte Lösung heifs mit salpetersaurem Bleioxyd fällt, die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlege rasch abfiltrirt und nun erst zum Filtrate eine Spur von Eisenchloridlösung zusetzt. Es entsteht jetzt augenblicklich eine so intensive Reaction, dafs die Flüssigkeit auch nach grofser Verdünnung mit Wasser noch ganz undurchsichtig blutroth gefärbt ist.

Wendet man sich mit der Kenntnifs der angeführten Thatsachen zur Betrachtung des hier Statt findenden Vorganges, so ergiebt sich sogleich die einfachste Erklärung desselben, sobald man das Senföl als Schwefelcyanallyl ansieht. Es entsteht nämlich hierbei unter dem Einflusse doppelter Wahlverwandtschaft aus:

$$(C_2\ N\ S_2) + All \text{ und } NaO$$
$$(C_2\ N\ S_2) + Na \text{ und } AllO.$$

Es schien mir jedoch wünschenswerth, die Beweise für ein so interessantes Verhalten zu vervielfältigen; die Gelegenheit bot sich mir in der Eigenschaft des Allyloxydes beim Zusammenbringen mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, jene schöne krystallisirte Verbindung zu bilden, deren Eigenschaften und Verhalten ich in meiner Abhandlung über das Knoblauchöl Seite 309 des LI. Bandes dieser Annalen ausführlich beschrieben habe.

Beim Vermischen des Destillates mit einer weingeistigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, wurde in der That diese Verbindung in reichlicher Menge erzeugt, und obschon das charakteristische Aussehen derselben jeden Zweifel über ihre Identität zu verbannen schien, unternahm ich gleichwohl zur gröfsten Sicherheit noch die Analyse derselben.

0,4733 Grm. Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,2348 Grm. metallisches Silber.

0,4815 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,2832 Grm. Kohlensäure und 0,0992 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
8 At.	Kohlenstoff	455,07	16,57	16,17
5 „	Wasserstoff	62,40	2,27	2,29
1 „	Silber	1351,61	49,22	49,61
1 „	Stickstoff	177,04	6,45	—
7 „	Sauerstoff	700,00	25,49	—
		2746,12	100,00.	

Diese Berechnung entspricht der Formel:

$$AgO + AlO + NO_5$$

das ist salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd.

2) Bringt man genau unter denselben Bedingungen, die ich so eben für die Behandlung mit Natronkalk angeführt, Senföl mit einfach Schwefelkalium zusammen, so wie letzteres durch Weifsglühen von neutralem schwefelsaurem Kali mit Kohle erhalten wird, so ergeben sich entsprechende Veränderungen. Das Destillat besitzt den Geruch und die Eigenschaften des Knoblauchöls; der Rückstand in dem gefüllten Schenkel enthält eine bedeutende Menge Schwefelcyankalium. Man braucht nur eine kleine Quantität desselben mit einer heifsen Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd zu versetzen und die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage rasch abzufiltriren, so bewirkt eine Spur zuge-

setzten Eisenchlorids in derselben die intensivste blutrothe Färbung. Die Metamorphose geht leicht von Statten; die Temperatur braucht kaum über 100° gesteigert zu werden. Das Destillat mit einer alkoholischen Auflösung von Platinchlorid vermischt, giebt den schön gelben Niederschlag des Doppelsulfochlorids.

$$(Pt\ Cl_2 + All\ Cl) + 3\ (Pt\ S_2 + All S),$$

dessen Eigenschaften und Verhalten S. 298 des LI. Bandes dieser Annalen ausführlich angegeben wurden. Ich habe zum Ueberflusse mit einer kleinen Menge so gewonnenen Niederschlages eine Atomgewichtsbestimmung vorgenommen. Das Resultat des Versuches ergab in 100 Theilen 48,45 Platin; die Berechnung erheischt 48,64.

Wendet man bei dieser Operation statt Einfachschwefelkalium eine höhere Schwefelungstufe an, so zeigt sich in dem leeren Schenkel der Glasröhre nach längerem Erwärmen ein ziemlich reichlicher Anflug von Krystallnadeln, die den intensivsten Geruch nach Asa foetida besitzen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs diese Krystalle ein höheres Sulfid des Allyls sind. Ich bin gesonnen, ihre Untersuchung gelegentlich wieder aufzunehmen. Sonderbarer Weise kommt dem höheren Sulfide des Kakodyls, welches Bunsen in einem Abschnitte seiner grofsen Arbeit über dieses Radical ausführlich beschreibt, derselbe eigenthümliche Geruch zu. Die Erklärung der Reaction des Einfachschwefelkaliums ist eben so einfach, als jene der Einwirkung des Natronkalkes; durch doppelte Wahlverwandtschaft entsteht aus:

$$(S_2\ C_2\ N) + All \text{ und } S + K$$
$$S + All \text{ und } (S_2\ C_2\ N) + K.$$

3) Nun blieb nur noch übrig zu versuchen, ob nicht auch umgekehrt durch Behandlung irgend einer passenden Allylverbindung mit Schwefelcyankalium eine Zersetzung herbeigeführt werden könnte, bei der Senföl entstünde? Auch diefs gelang vollkommen. Seite 303 des LI. Bandes der Annalen habe ich eine Verbindung beschrieben, die durch Vermischen alkoholischer

Auflösungen von Knoblauchöl und Quecksilberchlorid entsteht, und deren Zusammensetzung durch die Formel:

$$2\,(Hg\,Cl) + All\,Cl + 2\,(Hg\,S) + All\,S$$

ausgedrückt wird. Mengt man dieselbe mit einem Ueberschusse von Schwefelcyankalium und erwärmt das Gemenge in einem kleinen Destillationsapparate auf 120 — 130°, wobei das Schwefelcyankalium schmilzt, so tritt alsbald eine Schwärzung der Masse ein; man nimmt den intensiv scharfen Geruch des Senföls wahr, und in der Vorlage sammeln sich Tröpfchen davon an; versetzt man das Destillat mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse und dampft diese hierauf bei gelinder Wärme ein, so erhält man Krystalle, deren Verhalten und äufsere Eigenschaften sie auf das Unverkennbarste als Senfölammoniak charakterisiren. Ich hielt es für unnöthig, eine Analyse derselben vorzunehmen.

Noch ist zu bemerken, dafs diesen Krystallen, bevor sie zu wiederholten Malen mit Weingeist abgespült worden sind, so wie der Mutterlauge, aus der sie anschiefsen, ein deutlicher Geruch nach Knoblauchöl anhaftet, der besonders hervortritt, wenn man das überschüssige Ammoniak durch Zusatz einer kleinen Menge von Säure neutralisirt. Analysirt man den Procefs, der hierbei Statt findet, so lassen sich alle angeführten Erscheinungen mit Leichtigkeit aus demselben entwickeln. Indem nämlich das Doppelsulfochlorid:

$$2\,(Hg\,Cl) + All\,Cl + 2\,(Hg\,S) + All\,S$$

in Wechselwirkung tritt mit einem Ueberschusse von Schwefelcyankalium, findet das Spiel der doppelten Wahlverwandschaften zwischen der Gruppe 2 (Hg Cl) + All Cl einerseits, und 3 Aeq. $S_2\,C_2\,N + K$ andrerseits Statt; es entstehen 3 Aeq. Chlorkalium, 2 Aeq. Schwefelcyanquecksilber und 1 Aeq. Schwefelcyanallyl, d. i. Senföl; dadurch wird aber zugleich der Zusammenhang der Glieder der anderen Gruppe aufgehoben, welche sofort in 2 Aeq. Schwefelquecksilber und 1 Aeq. Schwefelallyl

zerfällt, das mit dem Senföl zugleich in die Vorlage übergeht. Die Schwärzung des Rückstandes rührt von dem ausgeschiedenen Schwefelquecksilber her; der Geruch des Knoblauchöls macht sich geltend, sobald der penetrantere Geruch des Senföls durch Zusatz von Ammoniak weggenommen wurde.

Ich besitze eine nicht unbeträchtliche Quantität von Senföl, das ich auf dem angegebenen Wege gewonnen habe. Die hier mitgetheilten Thatsachen stehen, wie man sieht, im vollsten Einklange mit der Ansicht, die ich zu Anfange dieser Zeilen ausgesprochen habe; der innige Zusammenhang zwischen Senföl und Knoblauchöl, als verschiedenen Verbindungen eines und desselben Radicals, wird durch dieselben in das hellste Licht gesetzt. In ihrer Gesammtheit aufgefafst, geben sie ferner der Hoffnung Raum, dafs die fortgesetzte Beschäftigung mit der Allylreihe noch manches andere interessante Verhältnifs ergeben dürfte. Ich bemerke schliefslich, dafs ich diese Versuche in dem Laboratorium meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Redtenbacher, ausgeführt habe.

Ueber die Wirkung des Jods auf xanthogensaures Kali;

von Prof. *W. C. Zeise* in Kopenhagen.

(Aus dem Köngl. Danske Videnskabernes Selskabs Afhandl. 1845.)

In meiner letzten Abhandlung über die Xanthogensäure *) habe ich bemerkt, dafs Kupferoxydsalze mit xanthogensaurem

*) Kongl. Danske Vidensk. Selskabs naturvidensk. og mathem. Afhandl. Thl. 6.

Kali xanthogensaures Kupferoxydul liefern, indem ein Theil von der Xanthogensäure verändert wird. Ich verschaffte mir vor einigen Monaten eine Portion von diesem Product, welches ein ölartiger Körper ist. Die Bereitung ist etwas mühsam, und man erhält es in ziemlich geringer Menge; dabei kam ich auf den Gedanken, ob nicht das xanthogensaure Kali durch Zersetzung mit Jod dieses Product leichter geben würde. Ich vermuthete nämlich, dafs das Jod sich mit Kalium vereinigen und dafs das dadurch ausgeschiedene Sauerstoffatom dieselbe Wirkung auf die freigewordene Xanthogensäure ausüben werde, wie der Sauerstoff, welchen das Kupferoxyd abgiebt, um zu Oxydul zu werden.

Aber ein Versuch hierüber, welchen ich auf die Weise anstellte, dafs ich zu dem mit wasserfreiem Alkohol bis zu einem ziemlich dicken Brei zusammen geriebenen, xanthogensauren Kali sehr fein geriebenes Jod in kleinen Portionen nacheinander und unter stetem Umrühren setzte, bis die Zersetzung gerade auf vollendet war, lehrte bald, dafs hierdurch eine andere Wirkung Statt findet, weil sich nämlich eine grofse Menge von Schwefel ausschied. Dieses unerwartete Verhalten veranlafste eine fortgesetzte Untersuchung, deren Hauptresultat darin besteht, dafs Jodkalium hervorgebracht, Schwefel abgeschieden und ein ölartiger Körper gebildet wird, dessen empyrische Formel $=$ $C^5 H^{10} S^2 O$ ist, und für den man kein Bedenken tragen kann, die rationelle Formel $= C^4 H^{10} O + CS^2$ anzunehmen, welche eine Verbindung von 1 Atom Aether und 1 Atom Schwefelkohlenstoff ausweist.

Da nun bekanntlich die Xanthogensaure als schwefelkohlenstoffhaltiger Aether betrachtet werden kann, oder richtiger als eine Verbindung von Schwefelkohlenstoffäther und Schwefelkohlenstoffwasser, entsprechend in allen Beziehungen der Aetherschwefelsäure, so ersieht man, dafs jener Körper das hier mangelnde Glied ist, nämlich die neutrale Verbindung, welche unter gewifs ganz unerwarteten Umständen hervorgebracht wird.

Was genauer die Wirkung anbetrifft, durch welche dieser Körper vermittelst Jod hervorgebracht wird, so ist es klar, dafs, da das xanthogensaure Kali $= \dot{K} + C^4 H^{10} O + 2\, CS^2$ ist, 1 Atom Kohlenstoff und der Sauerstoff von dem Kali ausgeschieden werden müssen; aber da die Wirkung ohne alle Gasentwickelung Statt findet, so ist es wahrscheinlich, dafs sich diese Elemente in Verbindung mit einem Theil Jod ausgeschieden haben, als ein Nebenproduct der Einwirkung, worüber weiter unten genauer die Rede seyn wird.

Die Bereitungsmethode des Schwefelkohlenstoffäthers ist, genauer beschrieben, folgende: Man bereitet zunächst xanthogensaures Kali und zwar, wenn man es in einer ziemlich grofsen Menge haben will, am leichtesten auf die Weise, dafs man zu einer Auflösung von 1 Theil Schwefelkohlenstoff in 18 — 20 Theilen wasserfreien Alkohols fein pulverisirtes Kalihydrat in kleinen Portionen nach einander und unter fortwährendem Umschütteln setzt, bis nur noch ein sehr schwacher Ueberschufs an Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, erkennbar durch eine schwache Trübung, wenn man ein wenig von der Flüssigkeit mit der sechs- bis achtfachen Menge Wassers verdünnt, und dafs sich die Flüssigkeit neutral gegen Prüfungsfarben verhält. Wenn sich dann die Flüssigkeit nach kurzem Stehen geklärt hat, so wird sie rasch durch Papier filtrirt, ohne dafs man etwas von dem Festen (worin sich nämlich zuweilen ein wenig ungebundenes Kalihydrat befinden kann, wiewohl die darüber stehende Flüssigkeit die oben angegebene Beschaffenheit besitzt) mit auf das Filtrum bringt.

Den Rückstand, in dem stets eine bedeutende Menge von nicht aufgelöstem xanthogensaurem Kali enthalten ist, setzt man sogleich ein wenig wasserfreien Alkohol hinzu, und wenn eine Probe von diesem Rückstande in Wasser gebracht alkalisch reagirt, so wird ein wenig Schwefelkohlenstoff zugefügt und das

Ganze wohl umgerührt. Das Filtrat stellt man in einer weitmündigen, verschlossenen Flasche in Eis.

Nach Verlauf von einigen Stunden hat sich die Flüssigkeit zu einer krystallinischen, salzartigen Masse vereinigt, welche man nun auf ein Filtrum von Scherling bringt und darauf die Flüssigkeit davon, welche gewöhnlich ein wenig gelb gefärbt ist, abtropfen läfst, worauf man das auf dem Filtrum Zurückgebliebene mit kleinen Portionen eiskalten Alkohols abwascht, bis der durchgehende nicht mehr durch Wasser verändert wird. Das auf dem Filtrum so erhaltene Salz bringt man nun ohne Weiteres in seinem breiförmigen Zustande in eine weitmündige Flasche, welche gut verschlossen wird, und das Durchgelaufene giefst man zu dem oben angeführten Rückstande.

Dann erwärmt man diesen Rückstand mit der hinzugefügten Flüssigkeit in der Flasche unter stetem Umschütteln, dadurch, dafs man sie in Wasser hält, welches bis zu ungefähr + 60°, aber nicht höher, erhitzt worden ist. Die dadurch erhaltene Auflösung wird filtrirt und in allen Beziehungen eben so behandelt, wie die erste Portion, wodurch man eine neue Portion von reinem xanthogensauren Kali erhält, welches dem ersteren zugefügt wird. Durch eine wiederholte Behandlung des Rückstandes mit dem wie vorhin Abgelaufenen, kann auf dieselbe Weise eine dritte Portion erhalten werden, aber darauf ist gewöhnlich die Mutterlauge so stark gefärbt, dafs sie schwer gehörig abzuscheiden ist. Nach diesem Verfahren kann man ziemlich leicht eine bedeutende Menge von xanthogensaurem Kali bereiten.

Man zerreibt es nun in dem Glase zu einem gleichförmigen dicken Brei, wenn es erforderlich ist mit einem Zusatz von wenig Alkohol, und diese Masse vermischt man mit fein pulverisirtem reinen Jod in kleinen Portionen nach einander und unter stetem Umrühren. Es scheidet sich dann bald ein salzartiger Körper und Schwefel ab, und über diesem Niederschlag sammelt

sich eine blaſsgelbe Flüssigkeit. Zuletzt nimmt diese Flüssigkeit bei dem fortwährenden Hinzukommen von Jod eine bräunliche Farbe an. Sobald diese eintritt, ist ein kleiner Ueberschuſs von Jod hinzugekommen. Denn setzt man zu einer Probe von dieser bräunlichen Flüssigkeit Wasser, so scheiden sich braun gefärbte Oeltropfen ab, welche durch Stärkekleister sogleich blau werden. Hat die Flüssigkeit eine rein blaſsgelbe Farbe, so giebt sie mit Wasser ein blaſsgelbes Oel, welches mit Stärkekleister keine Spur von Jod verräth; aber bei der geringsten Einmischung von Braun in der Farbe, zeigt sich Jod durch Kleister, so daſs man folglich das Verhalten ganz einfach schon nach der Farbe beurtheilen kann.

Zeigt sich eine geringe Einmischung von Braun in der Farbe der Flüssigkeit, so fügt man unter angemessenem Umrühren so viel xanthogensaures Kali hinzu, daſs das Braune ganz deutlich verschwindet. Dann läſst man das Gemische verschlossen ungefähr 24 Stunden lang stehen, wodurch sich die Menge des ausgeschiedenen festen Körpers vermehrt, den man nun abfiltrirt und mit etwas Alkohol abwascht.

Das Filtrat wird im Wasserbade aus einer Retorte bis auf ungefähr $^{1}/_{4}$ abdestillirt. In dem Rückstande hat sich dann ein Theil von einem festen Körper ausgeschieden, von dem man die darüber stehende klare Flüssigkeit abgieſst, worauf man das Feste auf ein Filtrum bringt und nach gehörigem Abtropfen mit ein wenig Alkohol auswascht. Die also erhaltene Waschflüssigkeit und die abgegossene Flüssigkeit unterwirft man dann einer Destillation bei einer steigenden Wärme im Oelbade. Wenn dieses eine Temperatur von ungefähr + 150° erreicht hat, nimmt man das Ueberdestillirte ab und setzt die Destillation bis fast zur Trockne fort. Dann bleibt eine schwarzbraune, firniſsartige Masse zurück, gerade nicht in groſser, aber doch auch nicht in unbedeutender Menge. Das Destillat ist nun ein blaſsgelber, ölartiger Körper.

Durch wiederholte Destillation geht dieser ganz ohne Rückstand und ohne Merkmal von Zersetzung über; aber es ist nicht möglich, dadurch etwas von einem bestimmten Siedepunkte zu erhalten. Schüttelt man aber das nach der vorhin angeführten Methode durch die letzte Destillation erhaltene Product mit der vier- bis fünffachen Menge Wassers zusammen, so scheidet sich eine grofse Menge von einem blafsgelben, ölartigen Körper ab, der nur wenig schwerer als Wasser ist, und welchen man defshalb nur mit einiger Schwierigkeit unten in einem Scheidetrichter angesammelt erhält. Geschieht die Behandlung mit Wasser vor der Abscheidung von so viel Alkohol, dafs die Destillation bei ungefähr + 150° Statt fand, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der sich eine weit geringere Menge Oel abscheidet. Man läfst das Oel und darauf das Wasser abfliefsen und behandelt das erstere auf dieselbe Weise mit einer neuen Portion Wasser. Nachdem man es dann so viel wie möglich von Wasser abgeschieden hat, läfst man es 24 Stunden lang mit einer angemessenen Menge geschmolzenen und nachher gröblich gestofsenen Chlorcalciums zusammen stehen, worauf man es durch ein Filtrum davon abscheidet und wieder einer Destillation unterwirft.

Die Destillation findet dann erst unter Sieden Statt, wenn die Temperatur auf ungefähr + 220° gestiegen ist, welche sich gleichmäfsig erhält. Die Destillation kann bis zur Trockne fortgesetzt werden, ohne dafs etwas anderes zurückbleibt, als ein höchst unbedeutender Fleck. Dieses Destillat ist nun der reine Schwefelkohlenstoffäther.

Aber ehe ich diesen genauer beschreibe, mufs ich erst etwas über den festen Körper anführen, der bei seiner Bildung erhalten wird. Das was zuerst bei der Behandlung des xanthogensauren Kalis mit Jod erhalten wird, ist, wenn man es durch Auswaschen mit Alkohol gehörig von allem Oelartigen befreit hat, ein Gemenge von vielem Jodkalium und wenigem Schwefel.

Was sich bei dem Concentriren der Flüssigkeit abscheidet, ist ein Gemenge von vielem Schwefel und wenigem Jodkalium. Ich habe keine andere Stoffe darin finden können, namentlich verrieth der Schwefel bei der Destillation durchaus keinen Kohlenstoff.

Der schwarzbraune, firnifsartige Rückstand, welcher bei der ersten Destillation bis zur Trockne erhalten wurde, ist eine Verbindung von eigenthümlicher Beschaffenheit, aber die Quantität davon war so geringe, dafs sie keine gründliche Untersuchung gestattete. Aus diesem Grunde schien dieser Körper auch wohl nicht als ein wesentliches Nebenproduct betrachtet werden zu können. Er löste sich gröfstentheils in Wasser auf zu einer braunschwarzen, nach dem Filtriren klaren Flüssigkeit, welche äufserst schwach alkalisch war. Salpetersäure wirkte lebhaft darauf ein, und vermischte man die Lösung vorher mit Stärkekleister, so zeigte hinzugefügte Salpetersäure deutlich eine Reaction auf Jod. Mit Salzsäure gab die Lösung einen röthlichbraunen, flockigen Niederschlag, indem die Flüssigkeit farblos wurde. Der getrocknete Niederschlag gab beim Erhitzen etwas Schwefel und eine kohlige Masse. Dem Anscheine nach ist er eine eigenthümliche Verbindung von Kohlenstoff, Schwefel und Jod, welche mit Kalium eine Verbindung eingehen kann.

Der auf die oben angeführte Weise erhaltene Schwefelkohlenstoffäther ist ein blafsgelbes, klares Liquidum von ziemlich starkem, nicht angenehmen, aber gerade auch nicht sehr unangenehmen Geruch. Der Geschmack ist süfslich. Er ist neutral gegen Probefarben, verträgt — 20°, ohne die geringsten Merkmale von Verdickung zu zeigen, und läfst sich nur schwierig entzünden, wenn man ihn nicht vorher stark erhitzt hat. Die Flamme giebt, wie sich versteht, den Geruch nach schwefliger Säure. Specifisches Gewicht = 1,0703 bei + 18° Eine genaue Bestimmung des Siedepunktes suchte ich dadurch zu machen, dafs ich eine Portion in einem Kolben mit eingesetztem Ther-

mometer erhitzte. Bei zwei Versuchen trat das Sieden zwischen + 210° und + 212° ein. Die Quantität, womit ich den Versuch anstellen mufste, war nicht so grofs, dafs das Thermometer tief in die Flüssigkeit eingesenkt werden konnte, so dafs der Siedepunkt vielleicht ein wenig höher ist.

Der Schwefelkohlenstoffäther ist in Wasser ganz unauflöslich. Alkohol und Aether nehmen ihn in jedem Verhältnifs auf. Er löst Jod zu einer braunen klaren Flüssigkeit auf. Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Lufttemperatur fast gar nicht darauf ein, und wird er damit erwärmt, so tritt nur eine äufserst schwache Gasentwickelung ein. Concentrirte Salpetersäure wirkt anfangs fast gar nicht darauf ein, aber nach einigen Augenblicken der Vermischung damit, tritt eine sehr gewaltsame Wirkung ein, welche im Uebrigen zu keiner genaueren Untersuchung aufzufordern schien.

Was nun die analytische Untersuchung dieses Productes anbetrifft, so besteht sie in Folgendem.

Ich fand es bequem, das Oel zur Verbrennung dadurch einzubringen, dafs ich ein Glasrohr nahm, welches ungefähr 4 Zoll lang und 1/5 Zoll weit war. Dasselbe wurde an beiden Enden zugeschmolzen und dann der Länge nach so aufgeschliffen, dafs nur ungefähr 1/2 Zoll an jedem Ende verschlossen blieb. In dieses Rohr brachte ich Kupferoxyd, bestimmte das Gewicht fügte das Oel tropfenweise hinzu, so dafs es sich über das ganze Oxyd ausbreitete, wog es dann wieder und schob es rasch in das Verbrennungsrohr, in welches vorher eine angemessene Menge von einem Gemenge von Kupferoxyd und chromsaurem Blei eingeschüttet worden war, und füllte darauf das Verbrennungsrohr mit demselben Gemenge. Dann geschah die Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf gewöhnliche Weise.

I. 0,308 Grm. Aether gaben 0,327 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

Digitized by Google

II. 0,125 Grm. Aether gaben 0,183 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser.

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	39,40	39,825	39,612
Wasserstoff	6,598	6,663	6,630.

$$\text{Nun ist } \frac{3961,2}{75} = 52,816$$

$$\text{und } \frac{663,0}{6,2398} = 106,25$$

$$\text{und } \frac{106,25}{52,816} = 2.$$

Demnach enthält der Aether 2 At. Wasserstoff auf 1 At. Kohlenstoff.

Zur Bestimmung des Schwefels bediente ich mich meines gewöhnlichen Verfahrens, nämlich der Verbrennung mit einem Gemenge von Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron, alle in vollkommen reinem Zustande, in einem Rohr wie für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Die verbrannte Masse wurde in einer Schale von Silber mit Wasser und einem Zusatz von mehr kohlensaurem Natron ausgekocht, so oft wiederholt, bis das zurückbleibende Kupferoxyd mit Salzsäure eine Lösung gab, welche mit Chlorbarium vermischt nach mehrtägigem Stehen nicht die geringste Trübung gab. Dann wurde das Rohr mit Salzsäure gereinigt, die Lösung zu der mit Salzsäure übersättigten, durch Filtriren und Auswaschen erhaltenen Flüssigkeit gesetzt, und diese nun in der Wärme mit Chlorbarium ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Filtrum gesammelt, das Filtrum verbrannt, der Niederschlag geglüht und gewogen, worauf davon das Gewicht der im Uebrigen sehr wenig betragenden Asche des Filtrums abgezogen wurde.

Der Aether wurde in das Verbrennungsrohr mit Hülfe des vorhin angeführten Rohrs mit einem Gemenge von Oxyd und kohlensaurem Natron eingebracht.

0,353 Grm. Aether gaben auf diese Weise 1,099 Grm. schwefelsauren Baryt, was für 100 Theile Aether = 311,33 Thl. schwefelsauren Baryt giebt, folglich :

Schwefel = 42,96 Theile.

0,186 Grm. Aether gaben 0,581 Grm. schwefelsauren Baryt, was für 100 Theile Aether = 312,36 Thl. schwefelsauren Baryt und folglich 43,095 Thl. Schwefel giebt.

Wird dieser zu den Mittelzahlen von Kohlenstoff und Wasserstoff gelegt :

Kohlenstoff	39,612
Wasserstoff	6,630
Schwefel	43,027
so erhält man	89,269.

Jetzt : 100 — 89,269 = 10,731.

Die Versuche haben demnach für 100 Theile von dem Aether gegeben :

Sauerstoff	10,731
Schwefel	43,027
Kohlenstoff	39,612
Wasserstoff	6,630.

Nun ist : $\frac{1073,1}{100} = 10,73$

$\frac{4302,7}{201,165} = 21,3$

$\frac{39612}{75} = 52,6.$

Das Verhältnifs zwischen diesen Quantitäten ist mit unbedeutenden Abweichungen = 1 : 2 : 5, und die Zusammensetzung mufs folglich seyn :

		in 100 Theilen :
O	100,000	10,640
S^2	402,330	42,815
C^5	375,000	39,905
H^{10}	62,398	6,640
	939,728.	

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, gehörig mit denen überein, welche die Versuche gegeben haben.

Wir haben also in diesem Körper, wie alles Vorhergehende andeutet, die Elemente für 1 At. Aether oder Aethyloxyd und für 1 At. Schwefelkohlenstoff, und da kann gewifs kein Zweifel seyn, ihn $= C^4 H^{10} O + CS^2$ zu betrachten, so dafs dieser Körper folglich eine Bestätigung für die Vorstellung einer Verbindung zwischen einem Sulfuret und einem organischen Oxyd abgiebt.

Die Art, wie sich der Schwefelkohlenstoffäther gegen eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol verhält, welches Verhalten ich hier nach der Darlegung seiner Zusammensetzung anführen will, stimmt damit überein.

Löst man nämlich eine angemessene Menge Schwefelkohlenstoffäther in einer Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol auf, und läfst man diese Auflösung 6 — 10 Stunden lang in einem verschlossenen Glase stehen, so erstarrt sie zu einer weifsen, pulverförmig-krystallinischen Masse. Die Auflösung hat dann einen ziemlich deutlichen Geruch nach Mercaptan. Wascht man das Auskrystallisirte auf einem Filtrum mit Alkohol, bis dieser nichts mehr auflöst, so bleibt ein Salz zurück, welches sich in allen Beziehungen wie kohlensaures Kali verhält. Unterwirft man dann das erhaltene, nach Mercaptan riechende Filtrat der Destillation im Wasserbade, indem man eine gut abgekühlte Vorlage anwendet, bis ungefähr ¼ davon übergegangen ist, so hat man ein Destillat, welches sich in allen Beziehungen wie eine Auflösung von Mercaptan in Alkohol verhält. Es giebt namentlich mit essigsaurem Bleioxyd den gelben, stark glänzenden Niederschlag und mit einer Auflösung von Kupferchlorid und Goldchlorid den weifsen Niederschlag.

Man kann folglich annehmen, dafs diese Wirkung darin besteht, dafs von $C^4 H^{10} O + CS^2$ sich C mit O aus dem Aether und mit 1 Atom Sauerstoff aus H^2O in dem Hydrat zu CO^2 ver-

einigt, welche mit dem Kali zusammentritt, während das eine Atom Schwefel sich mit dem Aethyl an der Stelle des Sauerstoffs und das andere Atom Schwefel mit den 2 Atomen Wasserstoff, und aufserdem der Schwefelwasserstoff mit dem Schwefeläthyl vereinigt.

Aber bei längerem Stehen des Gemisches und beim Erhitzen desselben finden mehrere Wirkungen Statt, welche jedoch als Nebenwirkungen betrachtet werden müssen. Dann bildet sich nämlich ein wenig Schwefelkalium und, wenigstens beim mehrtägigen Stehen des Gemisches ohne Erwärmen in einer wohl verschlossenen Flasche, xanthogensaures Kali. Wahrscheinlich geht die Bildung dieses Salzes, welches man sich leicht als begleitet von Mercaptan denken kann, der des Schwefelkaliums voraus; xanthogensaures Kali giebt nämlich leicht Schwefelkalium.

Der Unterschied zwischen dem xanthogensauren Kali und Schwefelkohlenstoffäther in Rücksicht auf deren elementare Zusammensetzung besteht darin, dafs jenes, aufser dem Kalium, 1 At. Sauerstoff, 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Schwefel enthält, welche in dem Schwefelkohlenstoffäther nicht enthalten sind. Das Kalium haben wir in dem ausgeschiedenen Jodkalium und erklärlich allen Schwefel in dem, was sich gleichzeitig ausscheidet. Aber das 1 Atom Kohlenstoff und das 1 Atom Sauerstoff, wo befinden sich diese? Die Wirkung zwischen dem Salze und Jod geschieht, wie bemerkt, ohne die geringste Entwickelung von einem Gas, und es kann sich folglich kein Kohlenoxydgas daraus gebildet haben. Aber vielleicht ist da gleichzeitig neben dem Schwefelkohlenstoffäther eine Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Jod entstanden, welche der bekannten Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor entspricht. Was sich so zugleich gebildet hat, mufs in der abgeschiedenen alkoholischen Flüssigkeit enthalten seyn.

Ich untersuchte diese Flüssigkeit, indem ich sie in gelinder Wärme einer Destillation aus einem Kolben mit Rohr unterwarf, bis $^3/_4$ davon übergegangen waren. Der Rückstand gab mit Wasser eine sehr trübe Flüssigkeit, die beim Erwärmen einen ölartigen Körper absetzte, der sich in allen Beziehungen wie Schwefelkohlenstoffäther verhielt. Das Destillat gab ebenfalls beim Zusammenschütteln mit Wasser eine milchige Flüssigkeit, die in der Ruhe zuerst einen weifsen pulverförmigen Körper abzusetzen schien, von dem aber nichts gesammelt werden konnte, wogegen sich etwas von einem blafsgelben, glänzenden, durchsichtigen, ölartigen Körper gesammelt hatte, der einen anderen Geruch als Schwefelkohlenstoffäther besafs, und welcher, nach der Leichtigkeit zu urtheilen, mit welcher er sich im Vergleich zu jenem absetzte, höchst wahrscheinlich auch ein gröfseres specifisches Gewicht besafs. Dieser ölartige Körper ist auch dadurch von Schwefelkohlenstoffäther verschieden, dafs er sich sehr leicht entzünden läfst, und dafs er sicher zu den sehr leicht verdampfbaren Stoffen gehört.

Beim Verbrennen dieses Körpers, was mit einer blafsblauen Flamme geschah, blieb eine bedeutende Menge von einem braunen, theerartigen Körper zurück, welcher sowohl im Ansehen, als auch im Geruch einer Lösung von vielem Jod in wenig Oel ähnelte. Dieser braune Körper gab mit Stärkekleister eine sehr grofse Menge von der blauen Jodstärke, wogegen das Oel mit dem Kleister keine Spur von Jod verrieth.

Es ist also wahrscheinlich, dafs das eine Atom Kohlenstoff und das eine Atom Sauerstoff die angedeutete Verbindung mit Jod gegeben haben.

Beim Verbrennen dieses ölartigen Körpers schien sich der Geruch nach schwefliger Säure zu entwickeln, der jedoch vielleicht von einer Einmengung von ein wenig Schwefelkohlenstoffäther herrühren kann. Die Quantität, welche ich von diesem

ölartigen Körper erhielt, war nicht hinreichend, eine gründliche Untersuchung damit auszuführen.

In dem Destillate, welches bei der oben angeführten Concentration der alkoholischen Flüssigkeit erhalten wurde, habe ich dann und wann auch Schwefelwasserstoff angetroffen, aber in so geringer Menge, dafs er gewifs nicht als ein wesentliches Product angesehen werden kann.

Ueber die flüchtigen Säuren in der Angelica officinalis;

von *H. Meyer* aus Bremervörde und *D. Zenner* aus Lichtenfels.

Vor einigen Jahren hat Buchner jun.*), angegeben, dafs er bei einer Untersuchung der Wurzel von Angelica officinalis in derselben eine neue flüchtige Säure gefunden habe, welche er *Angelicasäure* nennt, und von der er anführt, dafs sie in ihren Eigenschaften der Baldriansäure ähnlich, bei gewöhnlicher Temperatur ölartig sey, aber bei einigen Graden über 0° in grofsen Prismen krystallisire. Sie bildet nach Buchner ferner mit den Alkalien und Erden in Wasser lösliche Salze, welche in den Auflösungen der Silber- und Bleioxydsalze weifse, schwer lösliche Niederschläge geben, durch Eisenchlorid aber fleischroth gefällt werden.

Da nähere Angaben über die Zusammensetzung dieser Säure fehlten, so schien es uns nicht uninteressant, die Untersuchung

---

*) Diese Annal. Bd. XLII S. 226.

über die flüchtigen Säuren der Angelicawurzel zu wiederholen, und wir erlauben uns daher, die gefundenen Resultate, welche wesentlich von denen, welche Buchner gefunden, abweichen, in dem Folgenden mitzutheilen.

Die Untersuchung wurde in dem Laboratorium zu Giefsen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig und unter seiner gütigen Leitung angestellt.

Zur Darstellung der Angelicasäure befolgten wir zuerst die von Buchner angegebene Methode, wonach die Wurzel mit Alkohol ausgezogen, letzterer abdestillirt und abgedampft wird, bis sich der dunkelbraun gefärbte und stark aromatisch riechende Rückstand in zwei Schichten trennte, welche beide eine saure Reaction besafsen; die obere harzartige war in Alkohol und Aether löslich, die untere war braun, extractähnlich und in Wasser löslich. Die erstere wurde gesammelt und mit Wasser gewaschen; sie stellt so den sogenannten Angelicabalsam von Bucholz und Brandes dar und ist eine halbflüssige braune Masse, welche man in grofser Menge erhält.

Diese harzartige Substanz wurde mit Kalilauge (1 Thl. Kalihydrat und 10 — 12 Thl. Wasser) bis zur vollständigen Auflösung gekocht, in einer Retorte mit Vorlage, in welcher letzteren sich ein trübes Wasser mit wenig ätherischem Oel sammelte. Die Menge dieses Oels war zu gering, als dafs wir eine nähere Untersuchung mit demselben hätten anstellen können. Der Rückstand in der Retorte wurde, nach dem Erkalten, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wodurch das Harz wieder ausgeschieden wurde. Es löste sich nach dieser Behandlung nur noch zum Theil in Aether. Eine nähere Untersuchung wurde mit demselben nicht vorgenommen. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit roch sehr stark nach Baldriansäure. Sie wurde der Destillation unterworfen, wobei sich in der Vorlage ein stark saures, trübes Destillat sammelte, welches, stark mit Wasser ab-

gekühlt, Krystalle absetzte. Auf der Oberfläche des Destillats befand sich ein saures Oel.

Um die Säuren in gröfserer Menge zu erhalten, versuchten wir die Wurzeln mit Wasser, in welchem eine passende Menge Aetzkali gelöst war, auszukochen, um wo möglich die Säure an letzteres zu binden. Durch diese Operation quillt aber die Wurzel unter Ammoniakentwickelung zu einer solchen schleimigen Masse an, dafs die Flüssigkeit schwer von derselben zu trennen ist. Nichts desto weniger erhält man durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Destillation eine stark saure und nach Baldriansäure riechende Flüssigkeit, welche mit Kali nochmals eingedampft und destillirt, die oben angeführten Säuren liefert. Durch Schwefelsäure wird eine grofse Menge einer graulich weifsen, schleimigen Substanz gefällt (wahrscheinlich wohl Pectin).

Wahrscheinlich scheint es uns, dafs man die flüchtigen Säuren durch Destillation der Wurzel mit Wasser und Schwefelsäure erhalten könne, wie diefs schon von Berzelius*) vorgeschlagen ist. Wir haben indefs diesen Versuch nicht angestellt.

Als zweckmäfsigste und einfachste Darstellungsmethode der Säuren hat sich uns folgende erwiesen, nach welcher wir uns unser Material zur Untersuchung verschafften.

Es wurden 50 Pfund getrocknete, starkriechende Wurzeln mit 3 — 5 Pfund Kalkhydrat und einer entsprechenden Menge Wassers ausgekocht, die Flüssigkeit durch Leinwand filtrirt und der Rückstand geprefst, was leicht zu bewerkstelligen ist, da die Wurzel durchaus nicht so aufquillt, wie bei Anwendung von Kali. Die stark braun gefärbte Flüssigkeit wurde durch Abdampfen concentrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und die dickflüssige Masse aus einem gewöhnlichen metallenen Destillations-

*) Jahresbericht 23. Jahrgang 2. Heft S. 344.

apparat abdestillirt. In der Vorlage sammelte sich ein stark saures, trübes Wasser von eigenthümlich aromatischem Geruch (er ähnelt dem des Fenchelöls) und auf der Oberfläche desselben befand sich ein saures Oel. Der Rückstand in der Retorte bestand aufser Gyps und extractartigen Materien aus einer bräunlichen, in Alkohol auflöslichen harzigen Substanz.

Das Destillat wurde mit Kali übersättigt und eingedampft, zuletzt im Wasserbade, bei welcher Operation der eigenthümliche, fenchelartige Geruch verschwand, während die Flüssigkeit eine braune Farbe nach und nach annahm.

Die eingedampfte Salzmasse wurde mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum destillirt. Beim anfangenden Kochen ging eine sehr saure und trübe Flüssigkeit über, vom Geruch der Baldriansäure; sie war mit vielen Oeltropfen untermischt, und bei guter Abkühlung setzten sich grofse, weifse Krystallmassen ab.

Das Kühlrohr war mitunter ganz von diesen Krystallen angefüllt, welche beim Erwärmen schmolzen und in die Vorlage hinabflossen.

Um keinen Verlust an Säure zu erleiden, war es durchaus nothwendig, den Inhalt der Retorte öfters mit kleinen Portionen Wasser zu versetzen, denn nach dem jedesmaligen Hinzufügen desselben verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen eine nicht unbeträchtliche Menge sowohl der ölartigen, als der krystallinischen Substanz.

Das Destillat wurde mehrere Tage der Ruhe überlassen, wodurch die Krystalle sich noch vermehrten und oft in Zoll langen Nadeln und Säulen anschossen. Durch künstliche Abkühlung wurde aus dem Oel ebenfalls noch eine kleine Quantität der Krystalle erhalten.

Das Oel wurde mit dem wässerigen Destillat nochmals rectificirt und mit einer Pipette abgenommen, das Wasser aber mit kohlensaurem Baryt gesättigt und im Wasserbade eingedampft.

Es war uns also gelungen, bis jetzt *zwei* schon in ihren äufseren Eigenschaften verschiedene Säuren nach allen drei beschriebenen Methoden zu erhalten.

Untersuchung der krystallinischen Substanz.

Die Zusammensetzung derselben, sowie ihre Eigenschaften haben ergeben, dafs sie wirklich eine eigenthümliche, flüchtige Säure sey. Aus den von Buchner angeführten Eigenschaften der sauren Substanz, welche er *Angelicasäure* nennt, geht hervor, dafs dieses die krystallinische, gemengt mit der ölartigen, war. Wir werden mit dem Namen *Angelicasäure* in dem Folgenden die krystallinische Substanz bezeichnen.

Sämmtliche, nach oben angegebener Methode, erhaltene Krystalle wurden mit wenig Wasser gewaschen und dann einige Male aus heifsem Wasser (mit welchem sie leicht zusammenschmelzen) umkrystallisirt. Die Quantität derselben betrug aus 50 Pfd. Wurzeln 2 — 3 Unzen. Auf diese Weise erhielten wir die Säure rein von der ölartigen, welche in gröfserer Menge von Wasser aufgelöst wird. Nach dem Erkalten war das Gefäfs mit den schönsten, sehr grofsen und langen Krystallen angefüllt. Das Wasser reagirte schwach sauer und enthielt etwas von beiden Säuren gelöst. Schüttelt man nämlich dasselbe mit Aether, giefst diesen ab und läfst ihn an der Luft verdunsten, so bleiben Krystalle der Angelicasäure zurück, welche mit Oeltröpfchen vermischt sind.

Die Angelicasäure besitzt folgende Eigenschaften:

Sie krystallisirt sehr leicht in ziemlich durchsichtigen, farblosen Krystallen, welche sauer reagiren und bei 45° schmelzen, nach dem Erkalten aber in glänzenden Massen erstarren. Sie hat einen eigenthümlich aromatischen Geruch, siedet bei 190° und kann ohne Zersetzung destillirt werden. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Terpentinöl und fetten Oelen.

Sie bildet mit Basen Salze, welche an der Luft abgedampft, sehr leicht einen grofsen Theil ihrer Säure verlieren. Diejenigen mit den Alkalien und Erden sind im Wasser und erstere auch in Alkohol auflöslich. Das Silbersalz löst sich ebenfalls in Wasser und Alkohol. Das Bleisalz ist schwer löslich in Wasser, das Eisenoxydsalz ein fleischrother Niederschlag.

Zur Analyse wurden lufttrockene Krystalle längere Zeit einer Temperatur von 100 — 110° ausgesetzt, dann bis zum Sieden erhitzt und die zuletzt übergehende Hälfte der Säure besonders in einem getrockneten Gefäfs aufgefangen. Letztere wurde mit Kupferoxyd verbrannt und gab folgende Resultate :

I. 0,346 Grm. Substanz gaben 0,754 Grm. Kohlensäure und 0,251 Grm. Wasser.

II. 0,303 Grm. Substanz gaben 0,658 Grm. Kohlensäure und 0,2185 Grm. Wasser.

III. 0,302 Grm. Substanz gaben 0,060 Grm. Kohlensäure und 0,219 Grm. Wasser.

Diese Resultate entsprechen folgender procentischen Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff	59,432	59,226	59,603	59,420
Wasserstoff	8,060	8,012	8,057	8,043
Sauerstoff	32,508	32,762	32,340	32,537.

Aus diesen Zahlen läfst sich folgende Formel berechnen :

	Theorie		gefund. Mittelzahl
10 Aeq. Kohlenstoff	750,00	60,0	59,420
8 „ Wasserstoff	100,00	8,0	8,043
4 „ Sauerstoff	400,00	32,0	32,537
1 Aeq. Angelicasäurehydrat	1250,00	100,0	100,000.

Zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure wurde das Silbersalz dargestellt, durch Auflösen von Silberoxyd in heifser, wässeriger Lösung der Säure und Abdampfen der etwas sauren Flüssigkeit bei möglichst gelinder Wärme. Das angelicasaure

Silberoxyd schiefst in kleinen, gewöhnlich etwas graulichweifsen Krystallen an. Es ist, wie schon erwähnt, im Wasser und Alkohol auflöslich.

Oft wird ein Salz erhalten, welches in Blättchen krystallisirt, und welches nach unseren Versuchen etwas mehr Silberoxyd enthält. Beim Verdampfen geht überhaupt neben den Wasserdämpfen immer Säure mit fort.

Das Salz wurde im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, weil es bei höherer Temperatur Säure verliert.

I. 0,3725 Grm. Salz gaben 0,1947 Grm. metallisches Silber, welchem entspricht : 56,134 pC. Silberoxyd.

II. 0,4279 Grm. Salz gaben 0,2236 Grm. metallisches Silber, diesem entspricht : 56,121 pC. Silberoxyd.

Das Atomgewicht wiegt also = 1134,68.

Theorie = 1137,50

I. 1,0332 Grm. desselben Silbersalzes gaben, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, 0,3531 Grm. Kohlensäure und 0,1053 Grm. Wasser.

II. 0,450 Grm. Substanz gaben 0,481 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	29,006	29,152	29,079
Wasserstoff	3,524	3,556	3,540
Sauerstoff	11,343	11,165	11,254
Silberoxyd	56,127	56,127	56,127
	100,000	100,000	100,000.

Diese Zahlen geben das Aequivalenten-Verhältnifs :

		Theorie		gefunden
10 Aeq.	Kohlenstoff	750	28,968	29,079
7 „	Wasserstoff	87,5	3,379	3,450
3 „	Sauerstoff	300	11,587	11,254
1 „	Silberoxyd	1451,6	56,066	56,127
1 Aeq.	angelicas. Silberoxyd	2589,1	100,000	100,000.

Gefundenes Atomgewicht : 2586,28.

Im Silbersalz ist also 1 Aeq. Wasser des Säurehydrats ersetzt durch 1 Aeq. Silberoxyd :

$C_{10}\ H_7\ O_3 + HO$ = Formel des Säurehydrats.

$C_{10}\ H_7\ O_3 + AgO$ = Formel des angelicas. Silberoxyds.

Auch das Bleisalz wurde analysirt. Es wurde ebenfalls dargestellt durch Auflösen von Bleioxyd in der Säure, Filtriren und Abdampfen der sauren Flüssigkeit in gelinder Wärme. Das Salz krystallisirt leicht und in schönen, ausgebildeten Krystallen. Es besitzt grofse Neigung, Säure fahren zu lassen und basisch zu werden, wo es dann in Blättchen krystallisirt.

Erwärmt man das neutrale, lufttrockene Salz, so backt es zusammen und schmilzt allmälig zu einer halbdurchsichtigen Masse, während ein grofser Theil der Säure verflüchtigt wird. Das Salz wurde ebenfalls nur über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrochnet.

I. 0,4882 Grm. desselben gaben 0,3647 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, welchem 54,949 pC. Bleioxyd entspricht.
Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,326 Grm. Substanz, 0,351 Grm. Kohlensäure und 0,1075 Grm. Wasser.

II. 0,5030 Grm. Salz gaben 0,3815 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, welchem 55,789 pC. Bleioxyd entspricht.
Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5318 Grm. dieses Salzes 0,5705 Grm. Kohlensäure und 0,1695 Grm. Wasser.

Das Salz der Analyse II. war bei 60 — 70° getrocknet, weil das in Nro. I. noch etwas Wasser enthielt. Es verlor etwas Säure bei dieser Operation.

Diefs giebt in Procenten :

	I.	II.	Mitt. d. Vers.
Kohlenstoff	29,365	29,261	29,313
Wasserstoff	3,664	3,541	3,602
Sauerstoff	12,022	11,409	11,715
Bleioxyd	54,949	55,789	55,369
	100,000	100,000	100,000.

Digitized by Google

Nach diesen Procenten ergiebt sich das Aequivalentenverhältnifs :

	Theorie		Mitt. d. Vers.
10 Aeq. Kohlenstoff	750	29,621	29,313
7 „ Wasserstoff	87,5	3,456	3,602
3 „ Sauerstoff	300	11,850	11,715
1 „ Bleioxyd	1394,5	55,035	55,369
1 Aeq. angelicas. Bleioxyd	2532,0	100,000	100,000.

Gefundenes Atomgewicht nach I. = 2537,8.

Das Kalksalz wurde auf ähnliche Weise wie das Bleisalz und das Silbersalz dargestellt. Es ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt in glänzenden Blättchen :

0,484 Grm. lufttrocknes Salz verloren, bei 100° getrocknet, 0,059 Wasser, oder in Procenten 12,19.

0,543 Grm. bei 100° getrocknet, 0,0652 Grm. Wasser, also in Procenten 12,01.

I. 0,4655 Grm. Substanz gaben 0,2295 Grm. Gyps oder 20,473 pC. Kalkerde.

II. 0,358 Grm. Salz gaben 0,1785 Grm. Gyps, also 20,704 pC. Kalkerde.

III. 0,278 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,156 Grm. Gyps oder 23,302 pC. Kalkerde.

Das so getrocknete Salz scheint also nicht ganz sein Krystallwasser und keine Säure, wie das Blei- und Silbersalz zu verlieren.

Diefs giebt in Procenten :

	I.	II.	III.	Mittel
Angelicasäure	67,427	67,196	67,410	67,344
Wasser	12,10	12,10	12,10	12,10
Kalkerde	20,473	20,704	20,490	20,556.

Folgende Formel würde dem Salz entsprechen :

Digitized by Google

	Theorie		gefunden
1 Aeq. Angelicasäure	1137,5	66,19	67,344
1 " Kalkerde	356,0	20,71	20,556
2 " Wasser	225,0	13,09	12,10
	1718,5.		

Die Formel des Salzes würde demnach seyn :

$$C_{10}\ H_7\ O_3,\ CaO + 2\ HO.$$

Das mit kohlensaurem Baryt gesättigte Wasser, welches neben der Angelicasäure und der flüssigen Säure (Baldriansäure) erhalten war, hinterliefs nach dem Verdunsten eine gelblich weifse Salzmasse, welche sich in Alkohol unter Zurücklassung eines krystallinischen Salzes auflöste.

Dieses letztere zeigte alle Reactionen des essigsauren Baryts. Mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen und erhitzt, entwickelte es den bezeichnenden Geruch nach Essigäther; mit Eisenchloridlösung vermischt, entstand die bekannte blutrothe Färbung; mit salpetersaurem Silberoxyd der krystallinische Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd u. s. w.

Der erhaltene essigsaure Baryt wurde aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und analysirt.

1,398 Grm. Substanz gaben 1,279 Grm. schwefelsauren Baryt, welchem entspricht 60,03 pC. Baryt.

0,780 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,531 Grm. Kohlensäure und 0,166 Grm. Wasser.

Diefs giebt in Procenten :

Kohlenstoff	18,673
Wasserstoff	2,350
Sauerstoff	18,941
Baryt	60,036

welche Zahlen folgende Formel geben :

		berechnet		gefunden
4 Aeq	Kohlenstoff	300,00	18,817	18,673
3 „	Wasserstoff	37,50	2,352	2,350
3 „	Sauerstoff	300,00	18,817	18,941
1 „	Baryt	956,80	60,014	60,036

1 Aeq. essigs. Baryt 1594,30.

Ob die bedeutende Menge an Essigsäure, welche wir aus der Wurzel erhalten, in dieser fertig gebildet vorhanden war, oder erst durch Einwirkung des Kalks gebildet wurde, wollen wir nicht entscheiden.

Der in Alkohol lösliche Theil des oben angeführten Barytsalzes hinterliefs nach dem Verdunsten ein gelblich gefärbtes Salz, welches sehr schwer krystallisirte. Es wurde mit Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Es ging eine saure trübe Flüssigkeit, nebst einer grofsen Menge eines sauren Oels über, welches den Geruch der Baldriansäure und ihre andern physikalischen Eigenschaften besafs. Dieses Oel wurde mit dem aus dem rohen Destillat erhaltenen, aus welchem die Angelica- und Essigsäure wie angeführt abgeschieden war, vereinigt und das Ganze zur Darstellung eines Zinkoxydsalzes verwendet.

Es zeigte dieses Salz alle äufseren Eigenschaften des baldriansauren Salzes, allein es war nicht rein von Angelicasäure und vielleicht auch Essigsäure, wie aus der Verbrennung mit Kupferoxyd hervorging.

Auch durch wiederholte Rectification der aus dem Zinksalz abgeschiedenen Säure für sich, gelang es uns nicht, dieselbe rein zu erhalten.

Ein einfaches und gutes Trennungsmittel der Angelicasäure und der ölartigen Säure fanden wir dagegen in den Silbersalzen derselben. Die in Wasser löslichen Salze der letzteren gaben nämlich mit Silberlösungen einen weifsen, in Wasser sehr schwer löslichen und in Alkohol fast unlöslichen Niederschlag, was

bei den Salzen der Angelicasäure, wie schon angeführt, nicht der Fall ist.

Es wurde daher aus der unreinen flüssigen Säure ein Ammoniaksalz dargestellt und dieses mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Der erhaltene weifse Niederschlag wurde einigemale mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen, wodurch das vorhandene angelicasaure Silbersalz entfernt wurde. Das Salz wurde über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet.

I. 0,342 Grm. Substanz gaben 0,17698 Grm. metallisches Silber, welchem 55,579 pC. Silberoxyd entspricht.

II. 0,3275 Grm. Salz gaben 0,1695 Grm. metallisches Silber, welchem 55,585 pC. Silberoxyd entspricht.

Das Mittel davon ist folglich 55,582 pC. Silberoxyd. Darnach ist das Atomgewicht der Säure 1160,0.

Mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,421 Grm. Silbersalz 0,447 Grm. Kohlensäure und 0,156 Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	28,422
Wasserstoff	4,117
Sauerstoff	11,879
Silberoxyd	55,582
	100,000.

Diese Procente geben die Formel:

$$C_{10}\ H_9\ O_3 + AgO,$$

also die Formel des baldriansauren Silberoxyds, nämlich:

	Theorie		gefunden
10 Aeq. Kohlenstoff	750,0	28,690	28,422
9 » Wasserstoff	112,5	4,304	4,117
3 » Sauerstoff	300,0	11,476	11,879
1 » Silberoxyd	1451,6	55,530	55,582
1 Aeq. baldrians. Silberoxyd	2614,1	100,000	100,000.

Das gefundene Atomgewicht ist = 2611,6.

Um die Säure für sich zu analysiren, wurde ein Theil des Silbersalzes mit Phosphorsäure zersetzt und die abgeschiedene Baldriansäure über Stücke von geschmolzener Phosphorsäure rectificirt.

0,3555 Grm. dieser Säure gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,7620 Grm. Kohlensäure und 0,3125 Grm. Wasser.

Dieses giebt in 100 Theilen :

Kohlenstoff	58,458
Wasserstoff	9,767
Sauerstoff	31,775
	100,00.

Daraus berechnet sich die Formel :

		Theorie		gefunden
10 Aeq.	Kohlenstoff	750	58,824	58,458
10 »	Wasserstoff	125	9,804	9,767
4 »	Sauerstoff	400	31,372	31,775 *).

$C_{10}H_9O_3 + HO$ ist die Formel des Baldriansäurehydrats.

Wenn man die Formeln der Baldriansäure und Angelicasäure mit einander zusammenstellt, so mufs es auffallen, dafs sie sich nur durch 2 Aeq. Wasserstoff unterscheiden. Dafs aber wirklich dieser Unterschied Statt findet, geht aus allen erhaltenen Zahlen hervor :

Die Angelicasäure gab	59,42	Kohlenstoff
	8,04	Wasserstoff.
Die Baldriansäure gab	58,45	Kohlenstoff
	9,76	Wasserstoff.

Noch näher steht endlich die Angelicasäure in der Zusam-

*) Nach den Analysen der Baldriansäure, sowie des baldriansauren Silberoxyds, ist der Wasserstoff etwas niedriger ausgefallen, als er der Theorie nach hätte seyn sollen, was wohl noch von einer Spur eingemengter Angelicasäure herrühren möchte.

mensetzung der Fettsäure, von der sie sich nur durch 1 Acq. Wasserstoff unterscheidet:

Baldriansäurehydrat	$C_{10}\ H_9\ O_3 + HO$
Fettsäurehydrat	$C_{10}\ H_8\ O_3 + HO$
Angelicasäurehydrat	$C_{10}\ H_7\ O_3 + HO$.

Untersuchung der flüchtigen Säuren in Viburnum Opulus;

von *Leopold von Moro.*

Chevreul fand in den Beeren von Viburnum Opulus Phocensäure, deren Identität mit Valeriansäure Dumas nachgewiesen hat. Hr. Krämer hat die Rinde von Viburnum Opulus einer Untersuchung unterworfen und hielt die daraus dargestellte flüchtige Säure, sowie ihre Salze, den äufseren Eigenschaften nach für nicht identisch mit der Valeriansäure *). Hr. Prof. Redtenbacher veranlafste mich, diese Untersuchung zu wiederholen. Die Rinde von jungen Viburnumbäumen wurde im Frühjahre abgezogen und sorgfältig verkleinert, mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt war, der Destillation unterworfen. 4 Pfund Rinde gaben beiläufig 40 Maafs saure Flüssigkeit. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und eingedampft, wobei sich ein nach Viburnum riechendes Oel verflüchtigte. Die concentrirte Flüssigkeit wurde neuerdings mit Schwefelsäure destillirt, um die reine Säure zu erhalten. Sie schied sich theils in Oeltropfen an der Oberfläche des Destillates ab, theils war sie darin aufgelöst.

*) Pharmaceutisches Centralblatt Nro. 10, 1845.

Die Oeltropfen hatten den eigenthümlichen starken Geruch nach Käse, sowie die übrigen Eigenschaften der Valeriansäure, das Baryt- und Zinksalz krystallisirten in perlmutterglänzenden Blättchen, das Silbersalz aus der heifsen Auflösung in feinen Dendriten. Das ganze Destillat wurde mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, es gab einen schönen weifsen, leichten, krystallinischen Niederschlag. Der Niederschlag aufgekocht, schwärzte sich, wahrscheinlich durch eine kleine Menge gebildeter Ameisensäure, aus der filtrirten Flüssigkeit jedoch schossen schöne weifse Krystalle an. Das zuerst krystallisirende Salz war das der flüchtigen Säure von Viburnum Opulus, nämlich valeriansaures Silberoxyd. Das aus der Mutterlauge anschiefsende war reines essigsaures Silberoxyd.

0,4614 Grm. Substanz des letzteren Salzes, hinterliefsen nach dem Glühen 0,2981 Grm. metallisches Silber.

Diefs giebt in 100 Theilen Silberoxyd :

essigsaures Silberoxyd	
berechnet	gefunden
69,30	69,42

und das Atomgewicht des Salzes :

berechnet	gefunden
2089	2091.

Das valeriansaure Salz wurde wegen seiner geringen Löslichkeit durch Umkrystallisiren vom essigsauren getrennt.

0,5400 Grm. Substanz des reinen Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,2798 Grm. Silber.

0,4198 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,441 Grm. Kohlensäure und 0,1643 Grm. Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen :

			berechnet		gefunden
10	Aeq.	Kohlenstoff	750,0	28,69	28,65
9	„	Wasserstoff	112,5	4,30	4,33
3	„	Sauerstoff	300,0	11,47	11,55
1	„	Silberoxyd	1451,6	55,54	55,47
1	Aeq.	valerians. Silberoxyd	2614,1	100,00	100,00.

Digitized by Google

Das Atomgewicht:

berechnet	gefunden
2614	2616.

Die von Chevreul in den Beeren von Viburnum Opulus entdeckte Säure findet sich sonach auch in der Rinde, und die von Krämer für eigenthümliche gehaltene Säure ist somit identisch mit der Valeriansäure.

Ueber das Atomgewicht des Siliciums;

von *Paul Einbrodt.*

(Vom Verf. aus dem Bullet. der Naturforschenden Gesellschaft in Moskau Bd. 18. 1845 mitgetheilt.)

---

1. Ueber die Zusammensetzung der Kieselsäure sind bekanntlich die Ansichten der Chemiker getheilt. Berzelius nimmt in einem Atome derselben 3 At. Sauerstoff an, L. Gmelin dagegen nach dem Vorgange Anderer nur 2.

Nach Berzelius sind Si = 277,312, $\dddot{Si}$ = 577,312,
nach L. Gmelin Si = 181,875, $\ddot{Si}$ = 384,875,
oder es verhalten sich die entsprechenden Atomgewichte wie 1 : $^2/_3$.

Die drei Decimalstellen dieser Zahlen lassen auf eine grofse Genauigkeit bei ihrer Bestimmung schliefsen, die ihr eigentlich abgeht. Si = 277,312 entspricht einem Gehalte von 51,965 Sauerstoff in 100 Kieselsäure. Diesen Gehalt giebt Berzelius in der letzten Ausgabe seines Lehrbuchs bald = 51,98 (Thl. I. S. 324 — 5), bald = 51,96 (Thl. I. S. 670) an. In der ersten Auflage des Lehrbuchs sind folgende Resultate seiner Analyse angegeben. Durch Berechnung aus der Analyse des Kieselfluor-

bariums fällt der Sauerstoffgehalt in der Kieselsäure zu 51,975 aus; diese Zahl scheint oben zu 51,98 abgekürzt zu seyn. Die directe Analyse gab 51,28 — 51,92 pC. Nach H. Rose's *) Analyse ist er = 50,28 pC. Legt man den Procentgehalt, wie ihn Berzelius auf indirectem Wege bestimmte, der Berechnung des Atomgewichts von Si zu Grunde, so erhält man 277,2 und nicht 277,312. Die Abweichung in letzterer Zahl hat Berzelius, so viel ich weifs, nicht gerechtfertigt. Die obigen Zahlen wären demnach in folgender Art zu verändern:

Nach Berzelius sind Si = 277,2; $\ddot{S}i$ 577,2
" Gmelin " Si = 184,8; $\ddot{S}i$ 384,8.

2. Aus folgenden Gründen halte ich die kleineren Zahlen für die richtigen. Die Verbindungen des Bors mit Chlor und Fluor haben, nach der älteren Ansicht über die Zusammensetzung der Kieselsäure, auf dieselbe Art construirte Formeln mit den Verbindungen des Kiesels oder Siliciums mit den genannten Stoffen. Ein Atom jeder von den Verbindungen $B\,Cl^3$, BF^3 und von $Si\,Cl^3$, $Si\,F^3$ wird als aus 7 Volumen der elementaren Gase (1 Vol. B oder Si + 6 Vol. Cl oder F) entstanden gedacht. Nun ist aber die Verdichtung dieser Dämpfe bei den Borverbindungen viel geringer, als bei den Kieselverbindungen. Bei ersteren condensiren sich die 7 Volume auf 4, bei letzteren auf nur 3 Volume.

Für diese Verschiedenheit kann man keinen Grund absehen, so lange man für den Kiesel das gröfsere Atomgewicht und, als Folge davon, für seine Verbindungen mit Chlor und Fluor die Formeln $Si\,Cl^3$ und $Si\,F^3$ beibehält. Nimmt man aber das kleinere Atomgewicht an, so behalten die Kieselverbindungen nicht mehr Formeln, analog den Borverbindungen; der Fall erscheint als möglich, dafs bei verändertem Volumverhältnisse der elemen-

*) Gmelin's Handbuch 4. Aufl. Thl. II S. 341.

taren Gase, ihre Verdichtung nach anderen Gesetzen vor sich gehen werde. Wir wollen diesen Fall nach den in einer anderen Abhandlung von mir über das Atomgewicht des Stickstoffs aufgestellten Regeln prüfen.

Für Borchlorid (BCl_3) erhalten wir das specifische Gewicht des Dampfes $= \frac{[136,204 + (442,652 \times 3)] \times 1,1088}{4 \times 100}$ $= 4,05865$. Dumas fand 4,079.

Für Borfluorid (BF^3) giebt die Rechnung nach derselben Formel, wo 442,652 oder das Aequivalent von Chlor, durch 233,8 oder das Aequivalent von Fluor ersetzt sind, ein specifisches Gewicht des Dampfes = 2,3218. Dumas fand 2,31.

Die Rechnung stimmt hier also so gut, als man es nur erwarten kann. Für die Kieselverbindungen giebt, bei analogen Formeln $Si\,Cl^3$ und $Si\,F^3$, obige Berechnungsart ein specifisches Gewicht des Dampfes

für das Chlorid = 4,44, für das Fluorid = 2,71
Dumas fand 5,939. Dumas fand 3,6.

Betrachten wir dagegen die beiden Verbindungen als $Si\,Cl_2$ und $Si\,F^2$, so giebt die Rechnung Resultate, welche mit der Beobachtung genau stimmen. Chlor und Fluor werden als einvolumige Gase auftreten; 2 Volume dieser Halogene werden bei der Verbindung mit 1 Volum Kieseldampf 2 Volume von Chlor- oder Bromkiesel liefern.

Die Formel : $Si\,Cl^2$, wo Si = 184,875 oder $^2/_3$ des oben berechneten ist, giebt das specifische Gewicht für Chlorkiesel

$$= \frac{[184,875 + (442,652 \times 2)] \times 1,1088}{2 \times 100} = 5,933$$

Dumas fand 5,939.

Die Formel $Si\,F^2$ giebt für Borfluorid das specifische Gewicht des Dampfes = 3,6173, Dumas fand 3,61.

Wir nehmen hier also statt der 7 Volume, die sich auf 3 verdichten, 5 Volume zu 2 verdichtet an, oder 3 zu 2, wenn

Digitized by Google

Chlor als einvolumiges Gas gedacht wird. Zugleich ist die hypothetische Dichtigkeit des Kieseldampfes um $\frac{1}{3}$ geringer.

3. Einen anderen Beweis zu Gunsten des kleineren Atomgewichts sehe ich in der von H. Rose*) beobachteten Thatsache, dafs wenn man gepulverten Quarz mit überschüssigem kohlensaurem Kali (1 : 4) schmelzt, die Kohlensäure nicht mehr ausgetrieben wird, sobald in dem gebildeten Silicate der Sauerstoff der Base sich zu dem der Säure wie 1 : 2 verhält. Diese Thatsache läfst sich so deuten. Kieselsäure =

$\ddot{Si}$	$\dddot{Si}$
Die Bildung von $\dot{K}\ddot{Si}$ ist Gränze der Zerlegung; $\ddot{Si}$ treibt ihr Aequivalent $\ddot{C}$ aus.	Die Bildung von $\dot{K}^3\dddot{Si}^2$ ist Gränze der Zerlegung; $\dddot{Si}$ treibt anderthalb Aequivalente Kohlensäure aus. Oder :
Das neutrale Silicat bildet auf Kosten des Carbonats kein basisches Salz.	2 Atome neutralen Silicats bilden auf Kosten eines Atoms von Carbonat, das ferner zersetzt wird, ein basisches Salz.

Welche Erklärung einfacher und mehr naturgemäfs ist, fällt in die Augen.

4. Es wird nicht überflüssig seyn, die historische Entwickelung der streitigen Frage näher zu beleuchten.

Clark hat gezeigt, dafs das kleinere Atomgewicht des Kiesels einfachere und mehr rationelle Formeln für die Fluorkieselverbindungen giebt. So verwandelt es die ältere Formel für Kieselfluorkalium = 3 K F + 2 Si F^3
in K F + Si F^2, wo jedes mit den Oxyden analog zusammengesetzte Fluorid zu einem Atome auftritt.

5. Für das gröfsere Atomgewicht hat man als Beweis angeführt, dafs Schwefelkiesel und Wasser einander vollständig zu

---

*) H. Rose, in Gilbert's Annalen Bd. LXXIII S. 84.

Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzen. Allein ebensowohl als:

$$Si\,S^3 + 3\,HO = Si\,O^3 + 3\,HS,$$ sind

$$Si\,S^2 + 2\,HO = Si\,O^2 + 2\,HS,$$ oder gar nach der früheren Vorstellung von Dumas:

$$Si\,S + HO = Si\,O + HS.$$

6. Folgender Ausspruch von Berzelius selbst scheint weniger beachtet worden zu seyn: »Der Umstand, dafs es viele »Silicate giebt, worin die Kieselsäure blofs zweimal, und andere, »wo sie viermal den Sauerstoff der Base enthält, spricht auf »eine nicht unzweideutige Weise für 1 At. Radical und 2 At. »Sauerstoff in der Kieselsäure« *). Denselben Schlufs leitet Berzelius weiter aus einem anderen Umstande ab, dafs nämlich durch gerade Auswechselung der Bestandtheile der Fluorwasserstoffsäure und der Kieselsäure Fluorkiesel entsteht. Bei einem analogen Falle habe ich eben nachgewiesen, dafs letzterer Umstand für keine der Hypothesen über die Zusammensetzung der Kieselsäure entscheidet.

7. Kurz darauf stellte Gaudin **) obige, von Berzelius so kräftig ausgesprochene Ansicht ebenfalls auf, indem er sich auf ganz andere Gründe stützte. Im nächsten Jahresbericht (XIV S. 116) beurtheilt Berzelius die Ansicht Gaudin's in folgender Art: »Geben wir dann der Formel $\ddot{Si}$ den Vorzug, »wie aus den Fluorkieselverbindungen angedeutet wird, so pafst »dieses vortrefflich auf die Zusammensetzung des Tafelspaths = »$\dot{Ca}\,\ddot{Si}$, des Leucits = $\dot{Ka}\,\ddot{Si} + \ddot{\bar{Al}}\,\ddot{Si}^3$ und des Analcims = »$\dot{Na}\,\ddot{Si} + \ddot{\bar{Al}}\,\ddot{Si}^3$, diese ganz selten vorkommenden Mineralien,

*) Ich mufs bitten, die hier citirte Anmerkung von Berzelius in ihrem Zusammenhange im Jahresberichte XIII S. 173 zu lesen, da ich, der Präcision wegen, in diesem Aufsatze zweimal nur Auszüge aus derselben geben konnte.

**) Gaudin, Annal. de Chim. et de Phys. LII. 125.

»allein wie pafst es zum Feldspath? Seine Zusammensetzung »würde dann durch $\dot{K}^2\ \ddot{Si}^3 + \dddot{Al}^2\ \ddot{Si}^9$ vorgestellt werden, und »er würde ein aus 2 At. Thonerde und 9 At. Kieselsäure be»stehendes Thonerdesalz enthalten. Dieses ist aber so ganz ohne »alle Analogie mit unsern bisherigen Erfahrungen, dafs man es »für eine Absurdität halten mufs; und folglich kann nicht die »aus den Fluorkieselverbindungen entnommene Andeutung den »richtigen Weg zeigen.«

Die absurde Formel : $\dot{K}^2\ \ddot{Si}^3 + \dddot{Al}^2\ \ddot{Si}^9$, welche nach der Deutung von **Berzelius** die Zusammensetzung des Feldspaths ausdrückt, wenn Kieselsäure = $\ddot{Si}$ ist, beruht einzig und allein auf der Hypothese, dafs der Sauerstoffgehalt jeder von seinen Basen sich zu dem der Säure verhalten müssen wie 1 : 3. Dieses Verhältnifs ist aber nur so lange gültig, als man sich die Kieselsäure = $\ddot{Si}$ denkt; nichts steht dem entgegen, dafs man im Feldspathe, wenn die Kieselsäure = $\ddot{Si}$ ist, zwei Salze von verschiedener Sättigung annehme, wo dann das absurde Glied $\dddot{Al}^2\ \ddot{Si}^9$ wegfällt.

Aus einer Vergleichung mit anderen Mineralien erweist sich:

1) Dafs die ältere Formel des Feldspaths $\dot{K}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}^3$, ungeachtet ihrer Consequenz, schwerlich die Zusammensetzung des Minerals naturgemäfs darstellt.

2) Dafs diese Formel, wenn Kieselsäure = $\ddot{Si}$ angenommen wird, in eine rationelle Formel umgewandelt werden kann. Ich will suchen, diese Behauptungen zu erweisen.

8. Neutrale Salze bilden sich in der Regel am öftersten, wenn Säuren und Basen in hinreichender Menge in Berührung treten können. Da nun die Kieselsäure häufig genug in der Natur vorkömmt, so sollte man erwarten, dafs unter allen Silicaten der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ die neutralen Salze $\dot{R}\ \ddot{Si}$ und $\dddot{R}\ \ddot{Si}^3$ am häufigsten sich vorfinden müfsten. Dieses finden wir aber keineswegs bestätigt. In der Tabelle zu Ende von **Rammelsberg's** Wörterbuch sind unter 50 Silicaten mit einfacher Base nur 5

neutrale verzeichnet; unter 152 Silicaten mit mehreren Basen finden sich nur 9 ausschliefslich neutrale. Die 5 ersteren sind:

Neutrales Kalksilicat von Gjellbäck, bei Rammelsberg Kalktrisilicat genannt	$= \dot{Ca}\,\dddot{Si}$
Speckstein (und Talk?)	$= \dot{Mg}\,\dddot{Si}$
Meerschaum	$= \dot{Mg}\,\dddot{Si} + \dot{H}$ (oder $+ 2\,\dot{H}$)
Agalmatolith (von ungenanntem Fundorte nach Lychnell)	$= \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si}^3$ (?)
Cimolit	$= \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si}^3 + 3\,\dot{H}$.

Nicht eines von diesen Mineralien kommt krystallinisch vor, und von dem Gjellebäcker Kalksilicat abgesehen, das mineralogisch gar nicht bestimmt zu seyn scheint, möchten sie alle Zersetzungsproducte seyn.

Die Formel des Agalmatoliths nach Lychnell sieht Rammelsberg als zweifelhaft an, weil seine Analyse gegen die früheren zu sehr abweichende Resultate giebt. Indefs stimmt sie gut mit der Formel. Er fand *) $\dddot{Si} = 72{,}40$; $\dddot{\bar{Al}} = 24{,}54$; $\dddot{\bar{Fe}} = 2{,}85$; darnach der Sauerstoff von $\dddot{\bar{R}}$ zu dem der Kieselsäure $= 4{,}1 : 12{,}5$.

Der Cimolit, von dem wir nur eine ältere Analyse von Klaproth besitzen, wäre, wo er nicht ein Gemenge ist, ein interessantes Mineral, insofern er im wasserfreien Zustande gedacht, vom Standpunkte aus, den ich bekämpfe, angesehen werden könnte als einer von den näheren Bestandtheilen des Feldspaths. Ich komme in §. 11 noch einmal auf das neutrale Thonsilicat zurück.

Als neutrale Silicate mehrerer Basen $\dot{R}$ werden angeführt: Der Jeffersonit $= (\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{Fe})\,\dddot{Si}$ (?) und der Commingtonit $= \dot{Na}\,\dddot{Si} + 3\,(\dot{Fe}, \dot{Mn})\,\dddot{Si}$ (?).

---

*) Jahresbericht Bd. XV S. 218.

Digitized by Google

Die Analyse stimmt mit diesen Formeln nicht genau überein. Die Resultate der Analyse von **Keating** für das erste, und von **Muir** für das zweite Mineral sind bei **Rammelsberg** angeführt. Im Jeffersonit war der Gewichtsverlust unzulässig grofs, die Bedeutung von 2 pC. $\ddot{A}l$ nicht ermittelt, u. s. w. Im Commingtonit ist nach der Berechnung von **Berzelius** auf 12 At. Kieselsäure, die nöthig wären, um neutrale Silicate zu bilden, ein dreizehntes überschüssig. Defshalb, und vielleicht weil die Analysen ganz vereinzelt stehen, hat wohl **Rammelsberg** den Formeln ein Fragezeichen beigegeben.

Als einzige Art unter den wasserfreien neutralen Silicaten der Basen $\dot{R} + \ddot{R}$ finden wir den Feldspath (mit Albit).

Unter den wasserhaltigen folgende sechs: den Aedelforsit, Stilbit, Epistilbit, Heulandit, prehnitartigen Stilbit (Brewsterit nach **Berzelius**) und Brewsterit.

Weitere Bemerkungen mir vorbehaltend, will ich aus dem Gesagten vorläufig nur schliefsen, dafs ein Verhältnifs des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säure wie 1 : 3, nur selten bei den Silicaten vorkömmt.

Betrachtet man dagegen die Kieselsäure als $\ddot{S}i$, so findet man unter den Mineralien entschieden eine gröfsere Zahl neutraler Silicate. In der Tabelle von **Rammelsberg** finden sich unter den Silicaten mit einer Base vierzehn unzweifelhafte, krystallinische, wie Tafelspath, Dioptas, oder wenigstens durchscheinende, wie Chlorophaeit, statt der zweifelhaften fünf, wenn Kieselsäure $= \ddot{S}i$ genommen wird.

Der Feldspath verdient eine nähere Beleuchtung, insofern wir mit dieser Mineralgattung durch genauere Untersuchungen viel besser bekannt geworden, als mit den meisten anderen Mineralgattungen. Sein häufiges Vorkommen und die Analogie seiner Formel mit derjenigen des Alauns sind von viel weniger Belang. In der §. 6 citirten Stelle sagt **Berzelius**: »es giebt

Digitized by Google

»uns eigentlich kein anderer Umstand, als die Allgemeinheit des »Feldspaths einen Wink, nach welcher Verbindungsweise die »Sauerstoffatome in der Kieselsäure zu berechnen sind, und es »beweist eigentlich das allgemeine Vorkommen des Feldspaths »nichts mehr, als dafs, im Falle er als Sesquisilicat zu betrachten »wäre, die Masse, woraus er krystallisirt ist, einen Ueberschufs »an Kieselsäure enthalten habe, welcher (*sit venia verbo*) ein »saures Salz bilden konnte.«

Die Analogie der Feldspathformel mit derjenigen des Alauns giebt höchstens ein mnemonisches Hülfsmittel ab. In der That lassen sich beide Salze nach ihrer Zusammensetzung nicht füglich vergleichen, denn es fehlt dem Feldspathe der bedeutende Wassergehalt des Alauns. Eine Vergleichung mit dem wasserfreien Salze würde aller Beweiskraft ermangeln, indem letzteres Salz nicht krystallinisch erhalten werden kann, und mithin auch keine Isomorphie mit dem Feldspathe möglicherweise zeigen kann. — Wenn die Zusammensetzung aus zwei neutralen Salzen, $\dot{R}\,\dddot{Si}$ und $\ddot{\ddot{Al}}\dddot{Si}^3$ wirklich für die Gattung Feldspath charakteristisch wäre, so müfsten diese beiden Salze sich in allen mineralogischen Species derselben vorfinden. Die einzelnen Arten würden sich unterscheiden: durch Vertretung einer Base $\dot{R}$ durch eine andere zu derselben Klasse gehörende, vielleicht durch Abänderung im quantitativen Verhältnisse des einen Silicats zu dem anderen, überhaupt durch weniger wesentliche Abänderungen. Freilich ist die Chemie der Mineralien noch nicht so ausgebildet, dafs man die Gränzen genau bestimmen könnte, innerhalb welcher dergleichen Abänderungen unbeschadet dem Typus einer Mineralgattung Statt finden können.

Mit obiger Bemerkung übereinstimmend, sehen wir im Albit Natron, im Anorthit Kalkerde das Kali des Orthoklas vertreten.

Dagegen ist es nicht minder bekannt, dafs Labrador und Anorthit, welche bis jetzt von allen Mineralogen zum Genus

Digitized by Google

Feldspath gezählt werden, und nach G. Rose*), einige Verschiedenheit in den Krystallwinkeln abgerechnet, eine unverkennbare Analogie mit demselben zeigen, bei welchem die hinreichende Menge Kieselsäure nicht enthalten, um beide Silicate als neutrale darzustellen.

Im Labrador ist nach allen Analysen der Gehalt an $\dddot{Si}$ genau die Hälfte von dem des Feldspaths im engeren Sinne. Aus Klaproth's Analyse zog Berzelius die Formel:

$$(\dot{Na}\,\dddot{Si} + \ddot{Al}\,\dddot{Si}) + 3\,(\dot{Ca}\,\dddot{Si} + \ddot{Al}\,\dddot{Si}).$$

Nehmen wir an, dafs Natron und Kalkerde einander vertreten, so haben wir:

$$(\dot{Na}, \dot{Ca})\,\dddot{Si} + \ddot{Al}\,\dddot{Si}.$$

Abich**) hat aus seiner Analyse des Labradors vom Aetna ebenfalls die Formel: $\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}$ abgeleitet, denn es verhält sich der Sauerstoffgehalt von $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si}$. $1 : 2{,}81 : 6 = 1.$ $3 : 6$.

Auch Svanberg's Analyse hat die Genauigkeit der Formel vollkommen bestätigt. Er fand $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg}, \dot{K}, \dot{Na})$.

Ueber die Formel des Anorthits war man lange nicht im Klaren. Unter den folgenden ist die erste von G. Rose nach seiner Analyse des Anorthits vom Monte Somma berechnet, und zu der zweiten von Berzelius umgebildet. Die dritte Formel hat Abich nach seiner Analyse des Anorthits von demselben Fundorte aufgestellt, mit der Bemerkung, dafs vielleicht das erste Glied nicht als nothwendiger Bestandtheil, sondern als zufällige Beimengung zu betrachten sey. Diese Vermuthung fand er bei einer späteren Untersuchung eines reineren Materials vollkommen bestätigt***).

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. XXIV.

**) Poggendorff's Annal. Bd. L.

***) Ebendaselbst Bd. LI.

Digitized by Google

	Zahl d. Atome von		
	$\dot{R}$:	$\ddot{\overline{R}}$:	$\dddot{Si}$:
$\dot{Mg}^3 \dddot{Si} + 2\ \dot{Ca}^3 \dddot{Si} + 8\ \overline{\dddot{Al}}\dddot{Si}$ $(\dot{Mg}^3 \dddot{Si} + 2\ \overline{\dddot{Al}}\dddot{Si}) + 2\ (\dot{Ca}^3 \dddot{Si} + 3\ \overline{\dddot{Al}}\dddot{Si})$	9	8	11
$(3\ \dot{R}\ \dddot{Si} + 2\ \ddot{\overline{R}}\dddot{Si}) + 6\ (\dot{Ca}^3 \dddot{Si} + 3\ \overline{\dddot{Al}}\dddot{Si})$ =	21	20	29
Das zweite Glied der Formel 2 und 3 allein =	3	3	4.

Diese verwickelten Atomverhältnisse lassen sich also nach **Abich** sehr einfach deuten, wenn man im Anorthit beide Basen zu gleichen Atomen und als Drittelsilicate annimmt. In folgender Tabelle ist in der Berechnung nach der Formel : $\dot{R}^3 \dddot{Si} + 3\ \overline{\dddot{Al}}\dddot{Si}$, für $\dot{R}$ Kalkerde allein in Anschlag gebracht; der gefundene Werth für $\dot{R}$ ist etwas zu gering, wo Magnesia zum Theil die Kalkerde ersetzt, und etwas zu hoch, wo letztere in Gesellschaft von Alkalien auftritt. $\dot{Ca} = 350$; $\dddot{Si} = 577{,}2$.

	Berechnet	G. Rose	Abich I.	Abich II.	Abich III.	Reinwardt
$\dddot{Si}$	43,680	44,49	44,98	44,12	43,79	46,0
$\overline{\dddot{Al}}$	36,456	34,46	33,84	35,12	35,49	37,0
$\overline{\dddot{Fe}}$	—	—	—	0,70	0,57	—
$\dot{Ca}$	19,864	15,68	18,07	19,02	18,93	14,5
$\dot{Mg}$	—	5,26	1,56	0,56	0,34	—
$\dot{Fe}$	—	0,74	0,33	—	—	—
$\dot{K}+\dot{Na}$	—	—	0,88	—	—	—
$\dot{K}$	—	—	—	0,25	0,54	—
$\dot{Na}$	—	—	—	0,27	0,68	0,6
	100,000	100,63	99,66	100,04	100,34	98,1.

Der Anorthit von Java, der von **Reinwardt** analysirt ist, scheint eine von der gewöhnlichen sehr abweichende Zusammensetzung zu haben. In ihm ist das Verhältnifs von $\dot{R}$: $\ddot{\overline{R}}$, $\dddot{Si}$ = 2 : 2,72 : 3,75. Es kann ziemlich genau = 8 : 11 : 15, weniger genau = 2 : 3 : 4 genommen werden. Man könnte also sagen, dafs im Anorthit von Java auf 1 Atom der Minerers

1 Atom der Basen $\dot{R}$ fehle. Bei der geringen Wahrscheinlichkeit der Formel : $\dot{R}^2\,\dddot{Si} + 3\,\ddot{Al}\,\dddot{Si}$ ist eine neue Analyse wünschenswerth.

Was nun den Feldspath im näheren Sinne betrifft, so wissen wir aus Berthier's und Abich's Untersuchungen, daſs die glasige Varietät durch constanten Natrongehalt einen Uebergang vom Orthoklas zum Albit bildet, so daſs die Formel : $\dot{R}\,\dddot{Si} + \ddot{Al}\,\dddot{Si}^3$, wo $\dot{R} = (\dot{Ka}, \dot{Na})$, beiden gemeinschaftlich angehört. Dieser Zusammensetzung entspricht ein Sauerstoffverhältniſs zwischen $\dot{R}$, $\ddot{Al}$ und $\dddot{Si}$ = 1 : 3 : 12. Die Analyse stellt es nur selten scharf heraus; kleinere Abweichungen können von Einmengung verschiedener Mineralien abgeleitet werden. Wie wir gesehen, hat eine solche Erklärung Abich zu einem richtigen Schlusse über die Zusammensetzung des Anorthits geführt; allein dieser scharfsinnige und genaue Analytiker hat schon in einem anderen Falle sich bewogen gesehen, auf veränderte Zusammensetzung einer Feldspathart zu schlieſsen. Er fand nämlich im Feldspath aus der Lava des Arso ein Sauerstoffverhältniſs von 1 in $\dot{R}$: 3 in $\ddot{Al}$: 11 in $\dddot{Si}$, welches zu der gewöhnlichen Formel zu wenig paſst, um sich mit ihr vereinigen zu lassen. Eben so fanden Brongniart und Malaguti *) auf sieben Feldspathe von verschiedenem Fundorte, welche die normale Constitution zeigten, im Feldspathe von Dixonplace (Wilmington) ein Sauerstoffverhältniſs von 1 : 4 : 10, genauer von 1 : 3,92 : 10,7.

Berzelius und später Hagen, wollen im Oligoklas, einer Art Feldspath, die nach der Aehnlichkeit ihrer Formel mit derjenigen des Spodumens, den wohl ungeeigneten Namen Natronspodumen erhielt, ein Sauerstoffverhältniſs von 1 : 3 : 9 nachgewiesen haben. Seine Formel nach Berzelius : $\dot{Na}\,\dddot{Si} + \ddot{Al}\,\dddot{Si}^2$.

---

*) Poggend. Annal. Bd. LX S. 121.

Digitized by Google

Nach solchen Beobachtungen konnte man schon erwarten, dafs die wahre Zusammensetzung des Feldspaths durch eine mehr fügsame Formel ausgedrückt wird, welche für Differenzen in der Zusammensetzung gröfseren Spielraum liefse. Diefs scheint durch Svanberg's Arbeit aufser Zweifel gestellt zu seyn *).

Von einer anderen Seite hat, glaube ich, Berthier zuerst **) die Ansicht ausgesprochen, dafs der Feldspath, um nach dem Kaolin, dem Producte seiner Verwitterung zu urtheilen, nach der Formel : $\dot{K}\,\dddot{Si}^3 + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$ zusammengesetzt seyn mag. Er verhehlte sich die Schwierigkeit nicht, die Auflösung von $\dot{K}\,\dddot{Si}^3$ in Wasser zu erklären; diese Schwierigkeit wird aber nicht geringer für das neutrale Silicat $\dot{K}\,\dddot{Si}$.

Im Vorbeigehen sey es bemerkt, dafs die verwitterten Feldspathkrystalle aus dem rothen Porphyre von Ilmenau, welche Crasso***) analysirt hat, offenbar mit einem unpassenden Namen belegt sind. Ihre Zusammensetzung zeigt deutlich, dafs sie Afterkrystalle sind; unmöglich konnten sie, besonders der erste, durch Verwitterung aus dem Feldspathe entstehen.

9. Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, zu zeigen, dafs wenn die Kieselsäure = $\dddot{Si}$ angenommen wird, die Zusammensetzung

---

*) Berzelius Jahresbericht Bd. XXIII S. 283. Svanberg's Resultate kann ich hier aus dem Grunde nicht weiter berücksichtigen, weil loc. cit. das Detail nicht angegeben ist, und Manches für mich dunkel bleibt. Ich wünschte im Namen Vieler, die sich mit Chemie beschäftigen, hier den Wunsch aussprechen zu dürfen, dafs man in chemischen Zeitschriften nicht mehr mineralogische Formeln anwenden möge. Durch Vergleichung von Lehrbüchern der Mineralogie, die für classisch gelten, ist es leicht zu beweisen, dafs die Mineralogen von Profession für die Construction solcher Formeln nicht dieselben Regeln gelten lassen, und folglich gegebene Formeln auf verschiedene Art deuten. Der Kürze darf die Deutlichkeit nicht geopfert werden.

**) Annal. de Chim. et de Phys. T. XXIV.

***) Jahresbericht XXI S. 192.

Digitized by Google

des Feldspaths anders, als diefs von **Berzelius** geschehen ist, ausgedrückt werden kann. Vergegenwärtigen wir uns das Sauerstoffverhältnifs der Hauptarten des Feldspaths.

Es zeigte sich der Sauerstoff von $\dot{R}$: $\dddot{Al}$: $\dddot{Si}$:
im Orthoklas
und Albit, wie 1 : 3 : 12 = $\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}^3$
oder $\dot{R}\,\dddot{Si}^3 + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$
im Labrador 1 : 3 : 6 = $\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$
oder $\dot{R}\,\dddot{Si}^2 + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$
im Anorthit 1 : 3 : 4 = $\dot{R}^3\dddot{Si} + 3\dddot{Al}\,\dddot{Si}$
oder $\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$.

Ich gebe letztere Formeln als einen Versuch, alle Arten des Feldspaths unter folgendes Schema zu bringen:

$\dot{R}\,\dddot{Si}^x + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$; wo x eine der Zahlen 1, 2, 3, 4, 5.

Meine Definition der Gattung Feldspath ist also: ein variables Silicat der Basen $\dot{R}$ mit einem Drittelsilicat der Basen $\dddot{R}$, hauptsächlich der Thonerde, von jedem zu einem Atome. Man könnte auch $\dot{R}\,\dddot{Si}$ für das beständige Glied, und das Thonsilicat als variabel annehmen, allein die Thonerde ist die schwächere Base und kommt ausserdem beständig in allen Feldspatharten vor, während $\dot{R}$ durch verschiedene Substanzen repräsentirt wird, und als stärkere Base mit der gröfseren Menge Säuren verbunden seyn mufs, wo diese nicht beide Basen gleichmäfsig sättigen kann.

Obige Definition gestattet Zwischenglieder, die auch bereits gefunden sind. Zwischen Orthoklas und Labrador war eine Lücke für Verbindungen des Thonerde-Drittelsilicats mit $\dot{R}\,\dddot{Si}^3$ und mit $\dot{R}\,\dddot{Si}^4$ Der Andesin **Abich's**, ein weitverbreitetes Mineral, ist eine von diesen Verbindungen. **Abich** fand, dafs in diesem Feldspathe das Sauerstoffverhältnifs zwischen $\dot{R}$, $\dddot{R}$ und $\dddot{Si}$ = 1 : 3 : 8 ist. Seine Formel: $\dot{R}^3\,\dddot{Si}^2 + 3\,\dddot{R}\,\dddot{Si}^2 = \dot{R}\,\dddot{Si}^4 + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$.

Digitized by Google

Die zweite Verbindung $\dot{R}\,\dddot{Si}^4 + \dddot{Al}\,\dddot{Si}$ scheint der von **Brogniart** und **Malaguti** analysirte Feldspath von Dixenplace zu seyn, denn einem Sauerstoffverhältnisse von $\dot{R} : \dddot{Al} : \dddot{Si} = 1 : 3,92 : 10,7$ entspricht jene Formel + einer Beimengung von $^3/_{10}$ Atom $\dddot{Al}\,\dddot{Si}$, also einer Substanz, welche durch ihre Aehnlichkeit mit dem Kaolin, vielleicht eine partielle Verwitterung des analysirten Minerals anzeigt.

Als eine Verbindung dieser Art von Feldspath mit dem gewöhnlichen, kann man den Feldspath aus der Lava des Arso ansehen. In $(\dot{R}\,\dddot{Si}^5 + \dddot{Al}\,\dddot{Si}) + (\dot{R}\,\dddot{Si}^4 + \dddot{Al}\,\dddot{Si})$ wäre das Sauerstoffverhältnifs von $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si} = 1 : 3 : 11$.

Ich habe nicht angestanden, im Genus Feldspath gleiche Atome beider Basen anzunehmen. Ein solches Verhältnifs ergiebt sich genau genug aus der grofsen Mehrzahl von Analysen reiner Mineralien. Als Ausnahme habe ich schon des Anorthits (?) von Java erwähnt, dessen Analyse zu der Formel $\dot{R}^3\,\dddot{Si}^3 + 3\,\dddot{Al}\,\dddot{Si}$ führen würde. — Die Analysen des Oligoklas scheinen nicht nach reinen Exemplaren ausgeführt zu seyn, daher ich mir hier auch die Mühe nicht gebe, ihre Stelle in der Feldspathreihe aufzusuchen; zum Beweise folgendes: statt des Sauerstoffverhältnisses von $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si} = 1 : 3 : 9$ nach der S. 259 angeführten Formel fand **Berzelius** ein Verhältnifs $= 3,026 : 11,339 : 33,09 = 1 : 3,7 : 11$. **Hagen** fand es: $= 3,4 : 10,7 : 32,9 = 1 : 3,15 : 9,7$.

Meine Formeln für die an Kieselsäure reicheren Arten von Feldspath werden gewagt erscheinen. Hätte ich sie zu vertheidigen, so würde ich daran erinnern, dafs schon **Berthier** im Kalisilicat des Feldspaths den Sauerstoff der Säure neun Mal gröfser, als den im Kali annahm, ein Verhältnifs, welches gegen das von mir angenommene von 1 : 10 nur weniger kleiner ist. Man wird mir ferner einräumen, dafs eine Formel bis auf weiteres kann als richtig angesehen werden, wenn sie das Mineral als eine Verbindung näherer Bestandtheile darstellt, die entweder

Digitized by Google

für sich in der Natur vorkommen, oder nach Analogie zu schliefsen, für sich bestehen können.

Nun ist es bekannt, dafs die Alkalien gern mit der Kieselsäure sehr saure Salze bilden. Künstlich hat man $\dot{K}\,\dddot{S}^{24}$ und $\dot{N}a\,\dddot{S}i^{36}$ hervorgebracht. Unter den natürlichen Silicaten einer Base $\dot{R}$ finden wir kein einziges mit einer alkalischen Base. Dieses darf uns nicht wundern; Silicate der Alkalien sind für sich nur schwer schmelzbar, und werden durch Verbindung mit Silicaten einer Erde oder eines Metalloxyds leichter schmelzbar So ist das Fuchs'sche Wasserglas ($\dot{K}a\,\dddot{S}i^4$) schwerer schmelzbar als Böhmisches Fensterglas ($\dot{K}$, $\dot{C}a$) $\dddot{S}i^4$. Wo also bei der Bildung von Alkalisilicaten andere Basen zugegen waren, da mufsten sich Doppelsilicate bilden. Eine Wahrnehmung, die Abich in einem anderen Sinne wichtig findet, spricht auch zu Gunsten meiner Formel : alle Feldspathe, in denen $\dot{R}$ durch fast reine Kalkerde repräsentirt wird (Anorthit), finden wir an $\dddot{S}i$ sehr arm ($\dot{R}\,\dddot{S}i$), alle diejenigen dagegen, in denen $\dot{R}$ fast ausschliefslich aus Alkalien besteht (Orthoklas, Albit) an Kieselsäure sehr reich ($\dot{R}\,\dddot{S}i^3$). Labrador bildet, seinem gemischten Gehalte an Alkalien (besonders Natron) und an Kalkerde entsprechend, einen Uebergang; er enthält $\dot{R}\,\dddot{S}i^2$. Mit ihm hat der von G. Rose analysirte Ryakolith eine analoge Zusammensetzung, enthält aber im Verhältnisse zur Kalk- und Talkerde viel mehr Alkalien; es scheint also, dafs bei seiner Bildung Kieselsäure sich nicht im Ueberschusse vorfand. Die allgemeine Bemerkung zeigt, dafs auch in der Natur mehrfach-saure Silicate der Alkalien nicht nur leicht, sondern auch vorzugsweise sich bilden.

Unter den natürlichen Silicaten einer Base $\dot{R}$, finden wir diese höchstens mit 2 Atomen $\dddot{S}i$ verbunden.

Okenit $= \dot{C}a^3\,\dddot{S}i^4 + 6\,\dot{H} = \dot{C}a\,\dddot{S}i^2 + 2\,\dot{H}$.

Danburit $= \dot{C}a^3\,\dddot{S}i^4 + 3\,\dot{H}$ (?) $= \dot{C}a\,\dddot{S}i^2 + \dot{H}$.

Apophyllit und Krokydolith enthalten Bisilicate mehrerer Basen $\dot{R}$.

Apophyllit $= (\dot{Ca}, \dot{K})^3 \ddot{Si}^4 + 6 \dot{H} = (\dot{Ca}, \dot{K}) \ddot{Si} + 2 \dot{H}$.

Krokydolith $= (\dot{Na}, \dot{Mg})^3 \ddot{Si}^4 + 3 \dot{Fe}^3 \ddot{Si}^2 =$

$(\dot{Na}, \dot{Mg}) \ddot{Si}^2 + 3 \dot{Fe} \ddot{Si}$.

Der unbestimmte Wassergehalt ist bei letzterem Minerale nicht berücksichtigt.

Der Rhodalith ist merkwürdig als Bisilicat einer Base $\ddot{\bar{R}}$.

$(\dddot{\bar{Al}}, \dddot{\bar{Fe}}) \ddot{Si}^4 + 9 \dot{H} (\dddot{\bar{Al}}, \dddot{\bar{Fe}}) \ddot{Si}^6 + 9 \dot{H}$.

Ich gehe zur drittelkieselsauren Thonerde über, die ich für den unwandelbaren Bestandtheil aller Feldspathe ansehe. Sie kommt für sich in der Natur verschiedentlich vor, als:

Cyanit oder Disthen, Talksteinmark, Andalusit $\Big\} = \dddot{\bar{Al}}^3 \ddot{Si}^2 = \dddot{\bar{Al}} \ddot{Si}$,

und wasserhaltig als

Kollyrit von Weissenfels $= \dddot{\bar{Al}}^3 \ddot{Si}^2 + 15 \dot{H} = \dddot{\bar{Al}} \ddot{Si} + 5 \dot{H}$.

Miloschin und Allophan gehören auch hieher, sind aber weniger reine Thonerdesilicate.

10. L. **Gmelin** hat die mühsame Arbeit nicht gescheut, die Zusammensetzung der meisten Silicate nach der Hypothese von 2 At. Sauerstoff in der Kieselsäure zu überrechnen. Er selbst hat auf die Vorzüge seiner Berechnungsart nicht aufmerksam gemacht; in dankbarer Anerkennung seines Verdienstes behalte ich es mir vor, im §. 12 einige Bemerkungen darüber zu liefern. Hier nur so viel von **Gmelin**'s Formeln, als den Feldspath betrifft. Den Orthoklas hält er für $\dot{K} \ddot{Si}^3 + \dddot{\bar{Al}} \ddot{Si}^3$. Hier ist die Symmetrie gröfser, als in meiner Formel, allein eine Symmetrie dieser Art, d. h. auf gleichen Mengen an $\ddot{Si}$ für $\dot{R}$ und $\dddot{\bar{R}}$ beruhend, ist für das Genus Feldspath nicht charakteristisch; sie fehlt oft, z. B. beim Labrador und dem Feldspathe von Dixonplace.

Das erste Glied in **Gmelin**'s Formel für den Feldspath im engeren Sinne ($\dot{R} \ddot{Si}^3$) hat eben so wenig wie $\dot{R} \ddot{Si}^3$ in der

Digitized by Google

meinigen, ein Analogon unter den natürlichen einfachen Silicaten; das zweite, neutrale kieselsaure Thonerde, wenn Kieselerde $= \dddot{Si}$ ist, existirt für sich
als Razumoffskin $\ddot{\bar{Al}}\ \dddot{Si}^3 + 3\ \dot{H} = \ddot{\bar{Al}}\ \dddot{Si}^3$ mit 3 und als Bol mit 6 At. Wasser.

Gmelin's Formeln möchten den meinigen darin nachstehen, dafs sie kein gemeinschaftliches Band um alle Glieder der Feldspathfamilie schlingen.

Um der Formel für Orthoklas und Albit jene Symmetrie zu geben, mufste die Zusammensetzung seiner beiden näheren Bestandtheile im Labrador und Anorthit abgeändert werden. Labrador ist nach Gmelin $= (\dot{Na}, \dot{Ca})\ \dddot{Si} + \ddot{\bar{Al}}\ \dddot{Si}^2$. Für den Anorthit ist seine Formel natürlich der meinigen gleich.

11. Um meine Ansicht über die Zusammensetzung des Feldspaths weiter zu bekräftigen, kehre ich zu der Betrachtung des Cimolits zurück (§. 8). Als neutrale kieselsaure Thonerde ($\ddot{\bar{Al}}\ \dddot{Si}^3$), gäbe er das einzige Beispiel einer Verbindung von irgend einer Base $\ddot{R}$ mit 3 $\dddot{Si}$, oder $\ddot{R}^2\ \dddot{Si}^9$. Von der Mannichfaltigkeit der Proportionen, in welchen Thonerde und Kieselsäure sich verbinden, geben die Extreme dieser Proportionen einen Begriff. Das Minimum der Säure findet sich in der von Klaproth und Berthier analysirten Varietät des Kollyrits $= \ddot{\bar{Al}}^2\ \dddot{Si} + 10$ aq. *), das Maximum, wie erwähnt, im Rhodalith **). In den Zwischen-

*) Kollyrit.

	Berechnet	von Schemnitz, nach Klaproth.	von Esquerra, nach Berthier.
2 $\ddot{Al}$	44,004	45.	44,5
$\dddot{Si}$	13,181	14	15,0
10 Aq.	42,815	42	40,5
	100,000	101	100,0.

**) Der Malthacit enthält noch mehr Kieselsäure. Gmelin giebt die Formel: $\ddot{Al}\ \dddot{Si}_6 + 20\ \dot{H}$. Sie ist nicht ganz genau berechnet. Die Ana-

Digitized by Google

gliedern ist die Thonerde oft von anderen Basen begleitet. Warum bilden diese weder für sich, noch als Doppelbasen mit der Thonerde solche Silicate, worin die Säure drei Mal den Sauerstoff der Base enthielte? Ein solches Verhältnifs, ich wiederhole es, findet sich in keinem Silicate der Beryllerde, der Zirconerde, des Mangan-, Eisen- und Chromoxyds.

Wohl hat das Beryllaluminat, der Chrysoberyll $= \dot{G}\,\dddot{\bar{Al}}^3$ ein solches Verhältnifs, wie denn die Thonerde unbestritten 3 Atome Sauerstoff enthält. Der Smaragd dagegen, das an Kieselsäure reichste Silicat der Beryllerde, entspricht einem neutralen Salze der Säure $\dddot{Si}$, denn seine Formel ist $\dot{G}\,\dddot{Si}^2 + \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si}^2 = \dot{G}\,\dddot{Si}^2 + \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si}^2$.

Das constante Fehlen erwähnter Proportion $\dddot{\bar{R}}^2\,\dddot{Si}^9$, aufser in dem Cimolit, einem erdigen Mineral, von dem wir nur eine Analyse besitzen, berechtigt zu folgenden Schlüssen.

1) Der Cimolit ist eine gemengte Substanz.

2) Silicate $\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}^3$ kommen als einfache Verbindungen defshalb nie vor, weil die Kieselsäure $\dddot{Si}$ ist, und das irrationelle Verhältnifs von 2 At. Base mit 9 At. Säure keine solche Verdindung zuläfst.

3) Die 6 im §. 8 angeführten Doppelsilicate der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{\bar{R}}$, welche nach den bisherigen Formeln $\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{Si}^3$ enthalten,

---

lyse von Meissner gab: $\dddot{Si}$ 50,2, $\dddot{\bar{Al}}$ 10,7 $\dddot{\bar{Fe}}$ 3,1, $\dot{Ca}$ 0,2, $\dot{H}$ 35,8; Summe 100. Gmelin scheint es vernachlässigt zu haben, zu den 10,7 $\dddot{\bar{Al}}$ 2,04 als Aequivalent für die 3,1 $\dddot{\bar{Fe}}$ zu addiren. Berichtigt man diesen Fehler und läfst die kleine Menge Kalkerde unberücksichtigt, so erhält man auf ein Atom $(\dddot{\bar{Al}}, \dddot{\bar{Fe}})$ sehr genau 7 Atome $\dddot{Si}$ und 16 Aq. Schon Rammelsberg schlofs aus dem ungewöhnlichen Sauerstoffverhältnisse zwischen Base und Säure $= 5,946 : 26,08 = 1 : 4,39$, dafs der Malthacit keine einfache Verbindung ist; vielleicht enthalte er Kieselsäurehydrat. Nach seiner Hypothese könnte man die Formel $(\dddot{\bar{Al}}, \dddot{\bar{Fe}})\,\dddot{Si}^3 + 4\,\dot{H}^4\,\dddot{Si}$ aufstellen.

Digitized by Google

sind analog dem Feldspathe aus zwei Silicaten verschiedener Sättigung zusammengesetzt.

Somit würde der Schlufs von **Berzelius** gegen die Annahme von 2 At. Sauerstoff in der Kieselsäure wegfallen, während so vielerlei Umstände für diese Zusammensetzung sprechen.

12. Ich schliefse mit einigen Bemerkungen über die Vorzüge, welche die Formeln der natürlichen Silicate erlangen, wenn man selbige nach letzterer Hypothese berechnet.

Dafs die Formeln **Gmelin's** meist einfacher sind, sieht man schon bei einer flüchtigen Vergleichung, einige Beispiele sind schon in dieser Abhandlung vorgekommen. In einem und demselben Umstande liegt der Grund, wefshalb die älteren Formeln, bei ihrer Umwandlung, auf doppelte Art einfacher werden. Die meisten Silicate sind nämlich nach den älteren Formeln (Kieselsäure = $\dddot{Si}$) basische Salze.

a) Vergröfsert man die Zahl der Atome $\dddot{Si}$ um die Hälfte, um sie in $\ddot{Si}$ umzuwandeln, so ergiebt sich gröfstentheils ein einfaches Verhältnifs zwischen Base und Säure, welches es gestattet, die ganze Formel durch den Exponenten der Base oder durch eine andere Zahl zu theilen. So wird, wie bereits erwähnt,

	At. erster Ordn.
der Okenit = $\dot{C}a^3 \, \dddot{Si}^4 + 6 \, \dot{H}$	13
zu $\dot{C}a \, \ddot{Si}^2 + 2 \, \dot{H}$	5
das Kieselzinkerz = $2 \, \dot{Z}n^3 \, \dddot{Si} + 3 \, \dot{H}$	11
zu $\dot{Z}n^2 \, \ddot{Si} + \dot{H}$	4

Der umgekehrte Fall, dafs die Zahl der Atome erster Ordnung in der umgebildeten Formel gröfser wird, kann nun wohl auch eintreten, und tritt auch zuweilen ein, wie z. B. beim Meerschaum = $\dot{M}g \, \dddot{Si} + 3 \, \dot{H} = \dot{M}g^2 \, \ddot{Si}^3 + 6 \, \dot{H}$, und überhaupt, wo die Basen zu 1 Atom in den älteren Formeln notirt sind; diefs findet indessen nur selten Statt.

Auf ein Criterium für die Richtigkeit von Mineralformeln lege ich ein ganz besonderes Gewicht, ich meine: auf den Um-

stand, dafs sie keine übergrofse Zahl von Atomen Hydratwasser enthalten dürfen. Bei derben Mineralien sehen wir wohl, dafs eine geringe Verschiedenheit in der Zahl der Wasseratome sie nicht immer zu einer neuen Species umstempelt. Bei krystallisirten Mineralien ist dagegen eine bestimmte Zahl von Wasseratomen gewifs für die Zusammensetzung wesentlich, und darf dann eine gewisse Gröfse nicht überschreiten. Wer wird nicht eine Mineralformel, die 45 At. Wasser enthält, als rationellen Ausdruck der Zusammensetzung, im höchsten Grade unwahrscheinlich finden?

Nun habe ich beim Ueberrechnen nach den besseren Analysen noch immer gefunden, dafs wenn Kieselsäure $= \dddot{Si}$ angenommen wird, die Zahl der Wasseratome in den Mineralien nie sehr grofs ausfällt.

Für den Kalk-Harmotom gab **Berzelius** nach der Analyse von L. **Gmelin** folgende Formel :

$\dot{K}^3 \dddot{Si}^2 + 2 \dot{Ca}^3 \dddot{Si}^2 + 10 \overline{\dddot{Al}} \dddot{Si}^2 + 45 \dot{H}$ (90 At. 1r Ordn.).

Ich finde, dafs folgende Formel sehr genau mit der Analyse stimmt.

$3 (\dot{Ca}, \dot{K}) \dddot{Si}^2 + 4 \overline{\dddot{Al}} \dddot{Si}^2 + 16 \dot{H}$. (37 At. 1r Ordn.).

Gmelin giebt die Formel :

$\dot{K} \dddot{Si}, 2 \dot{Ca} \dddot{Si} + 4 \overline{\dddot{Al}} \dddot{Si}^3 + 18 \dot{H}$. (40 At. 1r Ordn.)

$\dot{K}$ und $\dot{Ca}$ müssen in diesem Minerale einander vertreten, denn der Sauerstoff in $\dot{K}$ ist zu dem in $\dot{Ca}$ = 1,06 : 1,77.

Mit der von **Berzelius** gegebenen Formel des Chabasits $= \dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 3 \overline{\dddot{Al}} \dddot{Si}^2 + 18$ aq., worin $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Na}, \dot{K})$ stimmt sehr gut die Zusammensetzung dieses Minerals :

1) von Gustafsberg nach **Arfvedson**,

2) vom Fassa-Thal nach E. **Hoffmann**,

3) der Levyn genannten Varietät von Faröe nach **Berzelius**, wie die folgende Tabelle zeigt, worin $\dot{R}$ als $\dot{Ca}$ = 350 berechnet ist. Es wäre daher voreilig, mit **Connell** für den Gmelinit und den Levyn nach einzelnen Analysen eine besondere

Digitized by Google

Zusammensetzung anzunehmen. Die Formel von Berzelius, 32 Atome erster Ordnung enthaltend, ist nicht unterschieden von der Formel Gmelin's $= \dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}^3 + 6\,\dot{H}$, worin nur 12 Atome erster Ordnung, und wo die Zahl der Atome von Hydratwasser auf $^1/_2$ reducirt ist.

		Berechnet	I.	II.	III.
1	$\dot{Ca}$	10,91	8,70	10,22	8,35
	$\dot{Na}$	—	—	0,56	2,86
	$\dot{K}$	—	2,50	0,28	0,41
	$\dot{Mg}$	—	—	—	0,40
1	$\dddot{Al}$	20,03	19,28	19,52	20,00
4	$\dddot{Si}$	48,01	48,38	48,63	48,00
6	$\dot{H}$	21,05	21,14	20,70	19,30
		100,00	100,00	99,91	99,32.

b) Unter den Mineralien finden wir keine sehr sauren Silicate, wie wir sie künstlich bereiten können. Dagegen giebt es unter ihnen ausnehmend basische. Wenn wir durch die Zahl, welche wir dem Worte »basisch« voransetzen, bezeichnen, um wie viel der Gehalt an Basen denjenigen übersteigt, der sich auf eine gleiche Menge Säure im neutralen Salze vorfinden würde, so wird, wenn

Kieselsäure	$= \dddot{Si}$	$= \ddot{Si}$ ist
der Andalusit $= \dddot{Al}^3\,\dddot{Si}^4 = \dddot{Al}\,\ddot{Si}$ —	ein $^9/_2$ bas.	ein 3 bas.
der Heteroclin von St. Marcel $= \dddot{Mn}^3\,\dddot{Si} = \dddot{Mn}^2\,\ddot{Si}$ und der Kollyrit von Schemnitz	ein 9 bas.	ein 6 bas.

oder sechstel kieselsaures Salz.

Die wenigen sehr basischen Silicate der Basen $\dot{R}$, wie der Sideroschizolith, der Ripidolith, enthalten Wasser, und werden für Verbindungen von Silicaten mit Hydraten gehalten.

Nun glaube ich, dafs wenn wir durch eine veränderte Ansicht über die Zusammensetzung der Kieselsäure, einerseits die

Anzahl der Atome erster Ordnung in einem Atome der natürlichen Silicate in der Regel sehr vermindern, und anderseits die Constitution der häufigen basischen Silicate derjenigen der neutralen bedeutend nähern, daraus eine grofse Wahrscheinlichkeit mehr für das Naturgemäfse dieser Aenderung erwächst.

Analyse eines künstlichen Silicates;

von *Leopold v. Moro*.

Nach einem Eisenschmelzversuche in der k. k. Stückgiefserei in Wien, wurde auf der ungeschmolzenen Masse, welche aus dem Ofen herausgenommen wurde, ein Mineral in vielen tausend Krystallen von gleicher Combination gefunden. Ich verdanke einige ausgezeichnete Krystalle, wie die folgende naturhistorische Beschreibung, der Güte des Hrn. Prof. Leydoldt.

Grundgestalt Orthotyp. Combination $P + \infty$. $\overline{Pr} + n$. $\overline{Pr} + \infty$. Theilbarkeit axotom ziemlich vollkommen. Farbe auf den Krystallflächen graulich, auf den Theilungsflächen bräunlich schwarz. Strich gelblichgrau in's Braune. Undurchsichtig, an den Kanten bräunlich, in's ölgrüne durchscheinend.

$H = 5{,}5 - 6$. Specifisches Gewicht $= 4{,}03$.

Zwillingskrystalle von obiger Combination. Zusammensetzungsfläche $\overline{Pr} + n$.

Ich habe im Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher dieses Mineral untersucht. Die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile: Kieselsäure, Eisen, Mangan, Kalk- und Bittererde. Um die Quantität der Bestandtheile zu ermitteln, wurde eine gewogene Menge in Chlorwasserstoffsäure gelöst, hierbei blieb der gröfste Theil der Kieselsäure als Gallerte zurück. Die Flüssig-

keit wurde zur Trockne abgedampft und die Kieselsäure abfiltrirt. In der abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Eisen und ein Theil des Mangans durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisen vom Mangan getrennt. In der Flüssigkeit, welche vom Eisenoxyd und Manganoxydul abfiltrirt worden, wurde durch Oxalsäure der Kalk bestimmt. Die vom Niederschlag des oxalsauren Kalks abfiltrirte Flüssigkeit wurde zu jener gegossen, welche vom bernsteinsauren Eisen abfiltrirt worden war und darin das Mangan als Schwefelmangan gefällt, Der Niederschlag des Schwefelmangans wurde in Salzsäure gelöst und aus der salzsauren Lösung das Mangan durch kohlensaures Natron als kohlensaures Manganoxydul gefällt. In der vom Niederschlag des Schwefelmangans abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Bittererde durch phosphorsaures Natron gefällt.

Es gaben auf diese Weise :

I. 1,8065 Grm. Substanz 0,738 Kieselsäure, 0,734 Eisenoxydul, 0,275 Manganoxydul, 0,013 Kalk, 0,043 Bittererde.

II. 3,527 Grm. Substanz 1,404 Kieselsäure, 1,458 Eisenoxydul, 0,571 Mangan.

III. 1,983 Grm. Substanz 0,777 Kieselsäure, 0,867 Eisenoxydul, 0,284 Manganoxydul.

In den zwei letztern Analysen wurde der Kalk und die Bittererde nicht mehr bestimmt.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	Mittel	Sauerstoff	
Kieselsäure	40,89	39,82	39,20	39,97	20,7	21 — 3
Eisenoxydul	40,64	41,35	43,74	41,91	9,5	14 — 2.
Manganoxydul	15,26	16,20	14,36	15,28	3,4	
Kalkerde	0,72	—	—	0,72	0,2	
Bittererde	2,38	—	—	2,38	0,9	

Es verhält sich also der Sauerstoff der Kieselsäure 21 zum Sauerstoff der Basen 14 = 3 : 2 und die daraus folgende Formel ist :

$$SiO_3 + 2\ MO.$$

Nimmt man an, dafs das Eisen und Mangan als Oxydsalze darin enthalten sind, so ergiebt sich in 100 Theilen ein bedeutender Ueberschufs. Man hat daher allen Grund, sie darin als Oxydulsalze zu betrachten, um so mehr, da das Mineral bei starkem Glühen eine Gewichtszunahme erleidet, welche von nichts anderem als vom aufgenommenen Sauerstoff herrühren kann, und welche Gewichtszunahme der Menge Sauerstoff entspricht, welche hinreicht, das Eisenoxydul in Oxyd, das Manganoxydul in Oxyduloxyd zu verwandeln.

Mein Versuch gab :

Substanz nach dem Glühen	0,8025
vor dem Glühen	0,7640
Gewichtszunahme	0,0385.

Das giebt in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
Gewichtszunahme	5,0	5,3

Obige Analyse führt also zur Formel :

	berechnet		gefunden
SiO_3	577,5	39,67	39,97
2 FeO	878,4	60,33	60,29
$SiO_3 + 2\ FeO$	1455,9	100,00	100,26

Eisenoxydul	41,90
Manganoxydul	15,28
Kalkerde	0,72
Bittererde	2,38
	60,29.

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung des Hercinites;

von *Bernard Quadrat.*

Dieses Mineral wurde von Prof. Zippe entdeckt und zuerst beschrieben. Die betreffenden mineralogischen Daten theilte er in den Verhandlungen der Gesellschaft des vaterländischen Museums für das Jahr 1839 mit.

Bei den Dörfern Natschetin und Hoslau, am östlichen Fufse des Böhmerwaldes, unweit der Stadt Ronsperg, im Klattauer Kreise, wird dieses Mineral unter dem Namen Schmirgel als Schleifpulver für die dortigen Schleifwerke verkauft. Der Hercinit findet sich in ziemlicher Menge, doch blofs in losen Blöcken oder Feldsteinen in der Dammerde oft von der Gröfse eines Kubikschuhes. Die Gebirgsformation, in der er vorkömmt, ist das Trappgebirge.

Die Gestalten des Minerals sind sehr kleine Körner, Spuren von Krystallgestalten scheinen dem Octaëder anzugehören. Theilbarkeit nicht wahrnehmbar, Bruch muschlig, Oberfläche matt, Bruchflächen zeigen den Glasglanz, Farbe schwarz, das gepulverte Mineral dunkel graulichgrün, fast lauchgrün, undurchsichtig, nicht attractorisch, spröde, Härte 7,5 — 8,0, specifisches Gewicht 3,91 — 3,95.

Vor dem Löthrohre unschmelzbar, bildet er mit Soda eine unvollkommen geschmolzene, olivengrüne Masse, mit Borax wird ein gelblichgrünes Glas gebildet, welches, erkaltet, olivengrün sich färbt; mit Phosphorsalz eine grünlichgelbe Perle, die beim Erkalten in's Grüne, endlich in's Farblose übergeht.

Dem Wunsche des Hrn. Prof. Zippe zu entsprechen, unternahm ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher die Analyse des Hercinites.

Die qualitative Analyse wies Thonerde, Eisenoxydul und Bittererde als Bestandtheile nach; von Kieselerde und chemisch gebundenem Wasser wurde keine Spur entdeckt.

0,855 Grm. der getrockneten Substanz wurden nach H. Rose's Methode mit ihrem sechsfachen Gewichte sauren, schwefelsauren Kalis im Platintiegel aufgeschlossen, wobei sich schweflige Säure entwickelte. Die geschmolzene und erkaltete Masse in Wasser gelöst, liefs durch Versetzen mit Ammoniak das Eisenoxyd und die Thonerde fallen, die durch Kali von einander getrennt wurden.

Das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neuerdings gefällt, wog nach dem Glühen 0,340 Grm. = 39,76 pC. Aus der alkalischen Thonerdelösung wurde nach Neutralisation mit Salzsäure die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt; geglüht, wog sie 0,523 Grm. = 61,17 pC.

Die Bitteerrde, die in der Flüssigkeit, welche von dem aus Eisenoxyd und Thonerde bestehendem Niederschlag abfiltrirt wurde, enthalten war, wurde als phosphorsaures Bittererdeammoniak gefällt, die geglühte Bittererde, 0,025 Grm., gab 2,92 pC.

Eine zweite Analyse gab auf 0,379 Grm. Substanz 0,233 Grm. Thonerde = 61,47 pC.

0,1515 Grm. Eisenoxyd = 39,98 pC.

Die Bittererde wurde nicht bestimmt.

Da durch die Annahme der Existenz des Eisenoxyds im Hercinite ein Ueberschufs von 3,852 pC. entsteht, so hat man vollen Grund, das Eisenoxyd als Oxydul darin vorhanden zu betrachten. Diefs beweist die Entwickelung der schwefligen Säure beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, die Farbenveränderung vom Lauchgrünen in's Ziegelrothe durch Glühen, sowie die dabei stattfindende Gewichtszunahme. Ein quantitativer Glühversuch ergab eine Aufnahme von 3,199 pC. Sauerstoff.

0,3595 Grm. bei 100° getrockneter Substanz, nahmen 0,0114 Grm. Sauerstoff auf, was 3,199 pC. entspricht.

Der Rechnung nach ergiebt sich für 35,672 Grm. Eisen-

oxydul, wenn es in Oxyd übergehen soll, eine Gewichtsmenge Sauerstoff = 3,852 pC. Der Glühversuch ergab aber blofs eine Zunahme von 3,199 pC. Der kleine Verlust von 0,653 pC. deutet auf eine vorhergegangene oberflächliche Oxydation des Minerals an der Luft.

Es besteht den Analysen zu Folge der Hercinit in 100 Gewichtstheilen aus:

Thonerde	61,17	61,47
Eisenoxydul	35,67	35,37
Bittererde	2,92.	

Es verhält sich die Sauerstoffmenge der Thonerde zu der des Eisenoxyduls und der Bittererde wie 3 : 1.

Durch dieses Verhältnifs ist man berechtigt, den Hercinit als ein Eisenoxydulaluminat zu betrachten, welches eine kleine Menge der isomorphen Bittererde enthält und seine Formel gleich $Al_2 O_3 + FeO$ anzunehmen.

	Atomgew.	berechn.	gefunden					
Thonerde	642,334	59,39	61,17	O	28,5	61,47	O	28,71
Eisenoxydul	439,213	40,61	35,67	O	8,12	35,37	O	8,05
Bittererde	—	—	2,92	O	1,13	—		—
	1081,547	100,00.						

Der Hercinit ist somit ein neues korundartiges Mineral, dem Pleonaste und Gahnite am nächsten stehend, er ist gleich diesen beiden ein Aluminat; der Gahnit ist das Zinkaluminat, der Pleonast das Magnesiaaluminat, der Hercinit das Eisenoxydulaluminat. Bei allen dreien kommen dieselben isomorphen Beimengungen vor.

Ueber die Koprolithen von Macropoma Mantellii (Agassiz), über fossile Haifischzähne, sowie über den Plänerkalk von Bilin;

von *Demselben.*

In dem unteren Plänerkalke von Kofstiz bei Bilin in Böhmen, finden sich aufser Zähnen von vorweltlichen Haifischen, in reichlicher Menge Koprolithen von Macropoma Mantellii Agassiz. Hr. Dr. Reufs zu Bilin hatte die Güte, mir mehrere Stücke davon zu übergeben, welche ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher untersuchte.

Der Plänerkalk besteht einer qualitativen Analyse zu Folge aus den gewöhnlichen Bestandtheilen des Kalksteines, aus einem in Säuren löslichen und einem in denselben nicht löslichen Theil eines Silicats.

Der lösliche Theil der Hauptmasse besteht aus Kalkerde, Thonerde, Bittererde, die an Kohlensäure gebunden sind, mit sehr wenig Kieselsäure. Aufser diesen Bestandtheilen enthält der Plänerkalk zwei Versuchen zu Folge ein Ammoniaksalz, was durch Glühen ausgetrieben werden kann.

21,7207 Grm. lufttrocknen Plänerkalkes, in einem Apparate von Will und Varrentrapp zur Stickstoffbestimmung für sich geglüht, gaben 0,273 Grm. Ammoniumplatinchlorid, welches geglüht 0,124 Grm. Platin hinterliefs, was 0,021 Grm. Ammoniak = 0,989 pC. entspricht.

Die zweite Bestimmung wurde mit bei 100° getrocknetem Plänerkalke vorgenommen; beim Trocknen betrug der Gewichtsverlust 1,066 pC. Wasser.

19,750 Grm. bei 100° getrockneten Plänerkalkes gaben

0,274 Grm. Ammoniumplatinchlorid, geglüht 0,116 Platin, was gleich 0,020 Grm. = 1,01 pC. Ammoniak ist.

Berechnet man die erste Analyse für bei 100° getrockneten Plänerkalk, so beträgt der Ammoniakgehalt 0,99 pC., bei der zweiten Bestimmung 1,01 pC., mithin beträgt derselbe bei beiden Versuchen je 1 pC.

Mit den Koprolithen finden sich in diesem Plänerkalke deutlich erkennbare Gräten und Schuppen, besonders aber zahlreiche, gut erhaltene Zähne von Haifischen, und zwar nach Dr. Reufz von Ptychodus latissimus Agas., -mamillaris, -triangularis Reufs, Otodus appendiculatus Ag., Oxyrrhina acuminata R., Corax heterodon R., Hybodus cristatus R., Clirodus affinis R. Bei der chemischen Untersuchung ermittelte ich als Bestandtheile: Kohlensäure, Phosphorsäure, Kieselerde, Kalk- und Bittererde, nebst Fluor. Besonders in vorwiegender Menge waren phosphorsaure Kalk- und Bittererde, sowie Fluorverbindungen enthalten. Im Platintiegel mit Schwefelsäure erwärmt, ätzte das Fluorwasserstoffgas eine Glasplatte in wenigen Minuten auf das heftigste, und es war sowohl im Schmelze als in der Glassubstanz die Fluorverbindung in gleicher Menge vorhanden.

Die Koprolithen selbst finden sich in knollenartigen, zusammengeballten Massen, sie besitzen eine höckrige, bräunlichschwarze Oberfläche, Bruch erdig, Anfühlen rauh. Der Geruch mahnt an Harngeruch, nicht leicht zerreibbar entwickeln sie beim Pulvern einen urinösen Geruch. In der Mitte eines Koprolithen fanden sich Krystalle von Eisenkies.

Die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile: Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselerde, Fluor, nebst einer stickstoffhaltigen organischen Materie.

2,616 Grm. bei 100° getrockneter Substanz wurden zur Bestimmung der organischen Substanz im Platintiegel geglüht, der Verlust betrug 0,193 Grm. = 7,37 pC.

Digitized by Google

Von der geglühten Substanz wurden 2,346 Grm. in Salzsäure gelöst, wobei ein Aufbrausen Statt fand, im Wasserbade eingedampft, hierauf mit Salzsäure und Wasser übergossen, blieb die Kieselerde zurück 0,036 Grm. = 0,14 pC.

In der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Ammoniak Eisenoxyd, Thonerde, phosphorsaure Kalkerde und Fluorcalcium gefällt.

Von dem Niederschlage wurden 0,280 Grm. mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Natrons im Platintiegel geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt. Aus der neutralen Lösung wurde durch essigsaures Bleioxyd die Phosphorsäure gefällt. Das phosphorsaure Bleioxyd, welches 0,684 Grm. wog, wurde in Salpetersäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff in Schwefelblei und hierauf in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. In 0,777 Grm. des Salzes sind 0,571 Grm. Bleioxyd enthalten; aus dem Verluste wurde die Phosphorsäure mit 0,113 Grm. = 24,12 berechnet.

0,949 Grm. des durch Ammoniak bewirkten Niederschlages in Salpetersäure gelöst, mit kohlensaurem Natron bis zur beginnenden Fällung versetzt, liefsen durch Aufkochen basisch-phosphorsaures Eisenoxyd fallen. Dieser Niederschlag, in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak ausgeschieden, gab 0,033 Grm. Eisenoxyd = 2,07 pC.

Aus der von dem basischen Eisensalze abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Kalkerde als schwefelsaure Kalkerde = 1,022 Grm. mit 0,424 Grm. = 27,76 pC. bestimmt.

Aus der vom Gyps abfiltrirten Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak die Thonerde gefällt, sie gab 0,102 Grm. = 6,42 pC.

Das Fluor wurde aus dem Verluste mit 0,380 pC. berechnet und giebt mit der ihm entsprechenden Menge 0,417 pC. Calcium und 0,79 pC. Fluorcalcium.

In der von dem ersten durch Ammoniak bewirkten Niederschläge abfiltrirten Lösung wurde die Kalkerde als oxalsaure

Digitized by Google

Kalkerde gefällt und als kohlensaure Kalkerde mit 0,816 Grm. = 32,21 pC. bestimmt.

In 100 Gewichtstheilen ist der Koprolith zusammengesetzt aus :

Basisch-phosphorsaurer Kalkerde . .	50,31
Kohlensaurer Kalkerde	32,21
Fluorcalcium	0,79
Kieselerde	0,14
Eisenoxyd	2,07
Thonerde	6,42
Organischer stickstoffhaltiger Substanz .	7,37
	99,31.

Ueber Gasentwickelungen in Süfswasserquellen in der Umgegend von Göttingen;

von *L. Schwendler*.

In mehreren Süfswasserquellen in der Umgegend von Göttingen, bemerkt man eine beständige, starke Entwickelung von Gas, welches, wie sogleich schon eine flüchtige Betrachtung zeigt, nicht Kohlensäuregas ist. Die Quellen, die diese auffallende Erscheinung zeigen, kommen in Keupermergeln, am Fufs der Muschelkalkberge zu Tage, welche sich östlich und westlich von Göttingen erstrecken. Sie entspringen auf den Seiten und dem Grunde von unregelmäfsigen Vertiefungen, in denen ihr Wasser sich zu Teichen ansammelt und sind im höchsten Grade ergiebig;

Digitized by Google

die Abflüsse jener Teiche treiben, in einer Entfernung von kaum fünfzig Schritten vom Ursprung der Quellen, Mühlen mit vier und fünf Gängen. Die Gasentwickelung, die auf der ganzen Fläche der Teiche Statt findet, bietet eine sehr auffallende Erscheinung dar. Auf den ersten Blick scheint es, als ob die Gasblasen in continuirlichen Strömen aufstiegen, faſst man aber eine einzelne Stelle längere Zeit in's Auge, so sieht man die Blasen nur von fünf zu fünf Minuten hervorkommen, aber dann jedesmal in groſser Masse und mit so groſser Heftigkeit, daſs das Wasser, besonders an seichten Stellen, momentan zu kochen scheint. Die Gasblasen scheinen zwischen dem Gerölle, welches den Boden der Teiche bedeckt, festzuhängen, und um sich losreiſsen zu können, einer gewissen Gröſse zu bedürfen, zu der sie jedesmal in der erwähnten Zeit anwachsen. An tiefen Stellen steigen die Blasen langsamer auf und bieten, besonders da, wo der Boden mit Wasserpflanzen bedeckt ist, bei der groſsen Klarheit des Wassers ein sehr schönes Schauspiel.

Das Interesse, welches mir die Erscheinung einflöſste, veranlaſste mich im verflossenen Sommer, zu welcher Zeit ich im Göttinger Laboratorium arbeitete, das Gas von verschiedenen der Quellen der Analyse zu unterwerfen. Die Resultate habe ich im Folgenden zusammengestellt.

Bei einer vorläufigen, qualitativen Untersuchung fand es sich, daſs die Gase nicht brennbar sind, daſs sie das Verbrennen mehr oder weniger hindern, daſs sie, durch Kalkwasser getrieben, dieses nicht trüben, daſs sie mit Sauerstoffgas vermischt nicht, wohl aber mit Wasserstoffgas durch den elektrischen Funken entzündet werden und theilweise verpuffen. Daraus geht hervor, daſs die Gase Gemische von Sauerstoffgas und Stickgas sind. Die quantitative Analyse geschah mit vollkommen luftfreiem Wasserstoffgas im Wasserstoffgas-Eudiemeter. Hiernach enthielten 100 Volumtheile Gas aus den folgenden Quellen an Sauerstoffgas:

1) Gas aus den Quellen der Springmühle am 3. Juni im Mittel von sieben Versuchen : 8,18 Volumtheile.

Am 2. August im Mittel von drei Versuchen : 8,50 Volumtheile.

2) Gas aus dem Teich der Rasenmühle im Mittel aus vier Versuchen : 9,0 Volumtheile.

3) Gas aus den Quellen der Papiermühle am 14. Juli im Mittel aus sechs Versuchen : 18,45 Volumtheile.

Am 2. August im Mittel aus drei Versuchen : 18,81 Volumtheile.

Bei den an Sauerstoffgas armen Gasen geschah die Analyse mit Zusatz eines gemessenen Volums von Sauerstoffgas.

Diese Gase haben also dieselbe qualitative Zusammensetzung, wie die atmosphärische Luft, enthalten aber eine geringere Menge von Sauerstoffgas als diese.

Das Wasser der genannten Quellen ist klar, reinschmeckend, es setzt keine mineralischen Bestandtheile ab und zeichnet sich, mit den Göttinger Brunnenwassern verglichen, durch geringen Gehalt an festen Theilen aus. In 10,000 Gewichtstheilen Wasser waren nur enthalten 4,5 Gewichtstheile feste Bestandtheile, bestehend aus kohlensaurem Kalk, schwefelsaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia und Chlornatrium.

Beim Sieden entwickelte es Gas und trübte sich schwach. Aus 100 Volumtheilen Wasser wurden 5,7 Volumtheile Gas erhalten; dieses enthielt :

23,2 Kohlensäure
76,8 atmosphärische Luft,

und diese atmosphärische Luft enthielt nur 18 pC. Sauerstoffgas.

Die Temperatur der Quellen war in dieser Jahreszeit constant zwischen 7 und 8° R.

Fragt man nach dem Ursprunge einer so grofsen Menge von Luft, die unter solchen Verhältnissen aus Wasserquellen zum Vorschein kommt, so ist wohl nicht zu zweifeln, dafs diese Luft aus der Atmosphäre stammt, da wir keine andere Quelle des freien Stickgases in der Natur kennen. Zu untersuchen ist zunächst, auf welche Weise die Luft von dem Wasser aufgenommen und fortgeführt wird. Stellt man die Frage darnach ganz allgemein, so kann es auf zweierlei Weise, durch chemische Lösung nämlich oder durch mechanische Einschliefsung geschehen.

Die chemische Lösung einer so grofsen Menge von Luft könnte, da ein beträchtlicher Druck eine ganz nothwendige Bedingung dabei wäre, nur in sehr grofser Tiefe vor sich gehen; natürlich müfsten die Quellen, wenn sie aus einer solchen Tiefe kämen, hohe Temperaturen haben, sie müfsten Thermen seyn, wenigstens in dem ausgedehnten Sinne des Wortes von G. Bischof, während sie in Wirklichkeit eine Temperatur haben, die ungefähr die mittlere Temperatur von Göttingen ist (= 7°,5) und auf den Ursprung der Quellen in den bei Göttingen sich erhebenden Bergen hinweist. Die Art, in welcher die Luft von dem Wasser aufgenommen wird, kann also keine chemische seyn, sondern die Aufnahme mufs auf mechanische Weise Statt finden; der genauere Vorgang dabei ist, glaube ich, der, dafs die Wassertheilchen, indem sie von der Oberfläche der Erde, durch die Schichten der Gebirgsarten, in die Tiefe sinken, überall die Poren und kleinsten Spalten der Gesteine mit Luft erfüllt finden, welche bei der Enge der Räume nicht entweichen kann, von dem Wasser in die Tiefe gedrückt, eingeschlossen und bis zu seinem Austritt aus der Erde fortgeführt wird, wo sie, wieder frei werdend, die beschriebene Gasentwickelung in den Quellen hervorbringt.

Die Bedingungen des dargestellten Vorganges scheinen ledig-

Digitized by Google

lich in einer bestimmten Beschaffenheit der Gebirgsarten zu liegen, durch welche die Quellen absinken; theils müssen sie viele kleine lufterfüllte Räume enthalten, theils dem Wasser beim Niedersinken eine gewisse Schnelligkeit gestatten.

Beides findet sich in der Muschelkalkformation, durch deren vielfach zerklüftete und abgesonderte Schichten die beschriebenen Quellen absinken, besonders stark ausgebildet; auch mag hier der Wasserreichthum der Quellen und der Umstand, dafs sie in Teichen entspringen, dazu beitragen, dafs die Erscheinung so gut sichtbar und so auffallend ist.

Ohne Zweifel findet die Erscheinung sich auch in anderen Gebirgsformationen von günstiger Beschaffenheit. Einer starken Quelle im bunten Sandstein bei Mariaspring (zwischen Göttingen und Nordheim) fehlt sie; auch in einer Quelle bei der Papiermühle, die scheinbar unter denselben Verhältnissen entsteht, wie die andern mit starker Gasentwickelung entspringenden Quellen, fehlt sie; wahrscheinlich wird jene Quelle nicht aus dem Muschelkalk, sondern aus den am Fufs der Berge verbreiteten Mergeln rühren.

Schwieriger als der Grund der Gasentwickelung selbst ist die Ursache davon einzusehen, dafs von dem Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft ein Theil verschwindet, und ich bekenne, dafs es mir ungeachtet der sorgfältigsten Nachforschung nicht gelungen ist, eine ganz genügende Erklärung dieser Erscheinung aufzufinden. Die Gase der Springmühle und der Rasenmühle enthalten ungefähr 9 pC. Sauerstoffgas, das der Papiermühle 18 pC. Sauerstoffgas. Diese Verschiedenheit deutet darauf hin, dafs man die Erklärung der Erscheinung entweder gar nicht, oder nur zum kleinsten Theil, in allgemein verbreiteten Bedingungen, z. B. im Humus der Ackerkrume, zu suchen hat; sie weist vielmehr auf lokale Verhältnisse, die den verschiedenen

Digitized by Google

Quellen bis zu einem gewissen Grade gemeinschaftlich sind, bei denen der Springmühle und Rasenmühle aber in [illegible]st dreifachem Maafse wirken.

Es war natürlich mein erstes, auf dem Grunde der Teiche nach verwesenden organischen Stoffen zu suchen, ich fand aber bei mehrere Fufs tiefem Graben nichts der Art, sondern nur Kalkgerölle und Sand, in diesem unter dem Mikroscop einzelne Bacillarien und Naviculen. Sobald ich die Uebereinstimmung bemerkt hatte, die die Gase der Springmühle und Rasenmühle, welche beide am Fufs der westlichen Bergreihe liegen, im Gegensatz zu dem Gas der Papiermühle, welche an der östlichen Bergreihe von Göttingen liegt, zeigen, hoffte ich durch Vergleichung der organischen Structur beider Bergreihen auf die rechte Spur gebracht zu werden.

Im Wesentlichen bestehen beide Bergrücken aus der Muschelkalkformation; der westliche, bedeutend höhere aber ist von einer Reihe von Basaltkuppen (Hoher Hagen, Sesenbühl u. s. w.) durchbrochen, in deren Begleitung man Braunkohlenflötze antrifft; von den Quellen sind diese ungefähr eine deutsche Meile entfernt; selbst abgesehen von dieser etwas grofsen Entfernung, glaube ich doch nicht, dafs die Luft der Quellen in diesen Braunkohlen den fehlenden Theil ihres Sauerstoffs verliert, weil das Wasser der Quellen keine Zersetzungsproducte enthält, die bei einer organischen Oxydation doch nicht fehlen können; der Gehalt des Wassers an Kohlensäuregas scheint mir viel zu gering, als dafs man annehmen könnte, diese Kohlensäure enthielte das aus der Luft verschwundene Sauerstoffgas.

Eine andere geognostische Verschiedenheit scheint mir für die Erklärung der Erscheinung von gröfserer Wichtigkeit zu seyn; es ist diefs die ungleich gröfsere Verbreitung der Keupermergel an den westlichen Bergen, als an den östlichen. Dort

Digitized by Google

mufs das Wasser der Quellen längere Strecken durch diese Formationen fliefsen, während es hier (bei der Papiermühle) ganz nahe beim Muschelkalk aus einem wenig mächtigen Mergellager entspringt, dessen Schichten dazu noch steil aufgerichtet sind.

Ich nehme keinen Anstand, in diese Mergellager die Ursache von dem Verschwinden des Sauerstoffgases zu setzen, und glaube, dafs dabei der grofse Gehalt des Mergels an kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul die Hauptrolle spielt. Die höhere Oxydation dieser Salze fixirt Sauerstoffgas, ohne dafs nothwendig lösliche Producte gebildet oder ausgeschieden werden müfsten.

Es befindet sich nicht weit von der Springmühle eine schwache Quelle, die Eisenoxydhydrat fallen läfst; ohne Zweifel wird dieses als ein Oxydulsalz gelöst, aus dem Mergel geführt und oxydirt sich an der atmosphärischen Luft höher. Der Absatz geschieht zum Theil schon unter einer Wiese und giebt dort Veranlassung zu einer schwachen Bildung von Raseneisenstein. Vielleicht geschieht dasselbe, was hier die atmosphärische Luft bewirkt, auch in der Tiefe, zu der man nicht gelangen kann, durch ein luftreiches Wasser.

Ueber die Bildung von Chloral direct aus Stärke.

Beschäftigt mit Versuchen über den Einflufs, den Chlor im Entstehungszustande auf organische Körper ausüben kann, hat Hr. Städler die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs wenn man eine Gemenge von Stärke, Braunstein und Salzsäure der

Digitized by

Destillation unterwirft, *Chloral* in ansehnlicher Menge gebildet wird. Man erhält einen schweren, ölartigen Körper und eine saure, sehr reizend riechende Flüssigkeit, die viel Ameisensäure enthält und aus der sich Chloral mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften abscheiden läfst. Das Nähere dieser Untersuchung soll in einem der nächsten Hefte mitgetheilt werden.

W.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band LVI.		Band LXXXXIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LVI.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des LVI. Bandes

Erstes Heft.

Seite

Ueber Alloxan, Alloxansäure und einige neue Zersetzungsproducte der Harnsäure; von Adolph Schlieper. (Schlufs.) 1

Ueber eine neue Methode, den Harnstoff quantitativ zu bestimmen; von Dr. med. Fr. Ragsky 29

Untersuchungen über das Salicin; von R. Piria 35

Versuch zu einer Nutritionsscala unserer Nahrungsmittel aus beiden organischen Reichen, hergeleitet aus ihrem Stickstoffgehalt; von Dr. Jul. Schlofsberger und Alex. Kemp 78

Beiträge zur Kenntnifs der Blutextractivstoffe der Säugethiere; von Dr. C. Ludwig 95

Ueber eingetrocknetes und verändertes Muskelfleisch von alten peruanischen Gräbern; von Freiherrn v. Bibra 106

Ueber eine vortheilhafte Darstellung der Chromsäure, und ein eigenthümliches Verhalten derselben gegen Schwefelsäure; von Dr. P. A. Bolley 113

Seite
Analyse einiger Pflanzenaschen; von E. Rüling 122
Analyse der Asche des Holzes und der Rinde der Linde; von L. Hoffmann 125
Gehalt zweier englischen Biere an Kohlensäure, Alkohol und Malzextract; von H. Will 126
Reinigung des Uranoxyds von Nickel, Kobalt und Zink 127

Zweites Heft.

A) Physik.

Ueber Endosmose 129
Ueber specifisches Gewicht 134
Die Verschiebung des Nullpunktes an Thermometern 138
Ausdehnung von Flüssigkeiten 139
Ueber specifische Wärme des Eises 151
Ueber das Flüssig- und Festwerden von luftförmigen Körpern . . 152
Ueber Spannkraft der Dämpfe und Hygrometrie 161
Ueber die Dichtigkeit des Dampfes zusammengesetzter Körper . . . 175
Ueber Verdampfungswärme 177
Thermochemische Untersuchungen 180
Wärmeleitung fester Körper 189
Ueber die Zersetzung des Wassers durch Metalle, bei Gegenwart von Säuren und Salzen 193
Verminderung des specifischen Gewichts, welche die Porcellanmasse beim Brennen, ungeachtet des Schwindens, erleidet 197

B) Chemie.

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte einfacher Körper 202

b) Metalloide.

Ammoniakgehalt der Atmosphäre 208
Jod- und Chlorstickstoff 209

Seite
Phosphorsaure Salze 210
Zwei neue Sauerstoffsäuren des Schwefels 214
Neue Arsen, Schwefel und Sauerstoff enthaltende Säure 216
Bereitung von Kohlenoxyd 219
Reinigung käuflicher Salpetersäure 219

c) Metalle.

Doppelsalz von kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Kali . . . 220
Lithionsalze 220
Wassergehalt des Baryt- und Strontianhydrats 222
Neue Erden in den Zirkonen und im Eudialyt 223
Verbindungen des Uranoxyds 230
Saure Verbindungen der Wolframsäure mit Alkalien 233
Eigenschaft der geschmolzenen Bleiglätte, Sauerstoff zu absorbiren . 235
Verbindungen des Wismuths 237
Neue Verbindungen des Zinnchlorids 242
Neue Haloiddoppelsalze 243
Quecksilberoxydulsalze und ihre Zersetzungsproducte durch Ammoniak 245
Doppelsalze von Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd 250
Verhalten von Goldchlorid zu unterschwefligsaurem Natron 252

Drittes Heft.

Ruthenium, ein neues Metall der Platinerze 257

d) Organische Verbindungen.

Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Zucker 262
Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen 262
Neue Bildungsweise des Urethans 266
Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber im Sonnenlicht . . . 267
Einwirkung des Chlors auf den Aether und auf Aetherverbindungen 268
Schwefligsaures Aethyloxyd 301
Schwefelcyanäthyl 301

Seite

Sulfamylschwefelsäure 303
Verhalten von Gerbstoff zu Stärke 305
Darstellung der Adipinsäure 306
Amidinsäure und ihre Zersetzungsproducte 307
Untersuchungen über eine neue Reihe Sauerstoff-, Schwefel-, Wasserstoff- und Stickstoffhaltiger Säuren 315
Milch des Kuhbaums 354
Asche der Hefe und des Biers 356
Wermuthöl 357
Nachweisung kleiner Mengen von schwefliger Säure 358
Bestimmung der Wolframsäure 358
Unterscheidung des Kalks von Dolomit auf trocknem Wege . . . 359
Trennung des Lithions von Natron 360
Bestimmung der Quantität von ätzendem Alkali in der käuflichen Soda 360
Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde 361

e) Analytische Chemie.

Quantitative Bestimmung des Broms in Mineralwassern 362
Unterscheidung der Arsenikflecken von den Antimonflecken auf Porzellan 363
Neue Methode der quantitativen Bestimmung des Kupfers 364
Anwendung des Bleizuckers bei Tiegelproben auf Gold und Silber . 367

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LVI. Bandes erstes Heft.

Ueber Alloxan, Alloxansäure und einige neue Zersetzungsproducte der Harnsäure;

von *Adolph Schlieper*.

(Schlufs der Bd. LV S. 251 abgebrochenen Abhandlung.)

Zersetzungsproducte der Alloxansäure.

Das Verhalten der Alloxansäure in der Wärme bietet manches Interessante dar, indem sie weder für sich, noch in ihrer wässerigen Lösung, einer höheren Temperatur ausgesetzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Wird eine wässerige Alloxansäurelösung gekocht, oder bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhalten, so findet unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure eine vollkommene Zersetzung derselben Statt; dampft man dann die erwähnte Lösung rasch bis zur Honigdicke ein und übergiefst sie mit Wasser, so löst sich nur ein Theil in demselben auf, während ein blendend weifses, krystallinisches Pulver zurückbleibt. Der aufgelöste Theil, noch einmal bis zur erwähnten Concentration abgedampft und mit Wasser behandelt, läfst dann gewöhnlich noch einen kleinen Theil des erwähnten weifsen Pulvers zurück. Die Alloxansäure wird auf diese Weise vollkommen zerlegt in Kohlensäure und zwei neue Körper; der im Wasser unlösliche Körper ist eine neue Säure, während der im Wasser lösliche Theil zu den indifferenten Körpern gezählt werden mufs.

Digitized by Google

Ich schlage vor, den sauren unlöslichen Körper *Leucotursäure*, und den löslichen indifferenten *Difluan* zu nennen.

Leucotursäure.

Dieser Körper macht von den Zersetzungsproducten der Alloxansäure durch Wärme bei weitem den kleinsten Theil aus, und alle Versuche, welche eine gröfsere Ausbeute desselben bezweckten, blieben ohne Erfolg. Wird Alloxansäure lange und anhaltend unter stetem Erneuern des Wassers gekocht und dann zum Syrup abgedampft, so bleibt nach der Behandlung mit Wasser nur eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Quantität dieses Körpers zurück. Die Leucotursäure erhält man auf die Weise in reichlichster Menge, dafs man eine ziemlich concentrirte Alloxansäurelösung, rasch im Wasserbade, am besten in einer Platinschale abdampft, da in letzterer die Temperatur etwas höher als in einer Porcellanschale steigt; die klare, gelbliche und gummiähnliche Masse, die man erhält, schäumt anfangs von entweichender Kohlensäure stark auf; nach Verlauf von zwei bis drei Stunden ist die Zersetzung jedoch vollendet und die Masse fliefst ganz ruhig; verdünnt man sie dann mit Wasser, so trübt sie sich augenblicklich und scheidet die Säure als ein weifses Pulver in ziemlich bedeutender Menge ab. Man erhält auf diese Weise 20 — 30 pC. von der angewandten Alloxansäure. Die Gegenwart der Schwefelsäure mufs vermieden werden, weil durch dieselbe eine äufserst leichte Zersetzbarkeit der entstandenen Producte bedingt wird. Erhitzt man trockne krystallisirte Alloxansäure vorsichtig in einem Porcellanschälchen, so schmilzt sie unter heftigem Aufblähen und hinterläfst beim Wiederauflösen ebenfalls diesen Körper, jedoch in sehr begrenzter Menge.

Die Leucotursäure besitzt folgende Eigenschaften: Sie bildet ein schneeweifses, körnig krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser unlöslich ist; in kochendem Wasser ist es dagegen in einer ziemlichen Quantität löslich, wozu aber einige

Zeit erfordert wird; beim längeren Stehen und Abdampfen der heifs gesättigten Lösung setzt sich dasselbe in krystallinischer Form wieder daraus ab. Von Säuren wird dieser Körper nicht im mindesten verändert; Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4 damit gekocht, schien ihn nicht zu verändern; letztere Eigenschaft ist besonders für denselben sehr charakteristisch. Er löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien; eine in der Kälte erfolgte Auflösung desselben in Kalilauge enthielt ihn unverändert, er konnte durch Säuren daraus wieder abgeschieden werden; blieb die Lösung jedoch einige Zeit stehen, oder wurde sie nur gelinde erwärmt, so fand eine Zersetzung Statt; es entwickelte sich Ammoniak, und die Flüssigkeit enthielt dann bedeutende Mengen von Oxalsäure. Die Leucotursäure löst sich in Ammoniak, obgleich man die Lösung etwas durch Wärme unterstützen mufs, sie treibt dann aus kohlensaurem Ammoniak und Kali, Kohlensäure aus. Die ammoniakalische Lösung der Säure kann ohne Veränderung derselben erhitzt werden und krystallisirt nach dem Abdampfen in voluminösen feinen Nadeln, welche das Ammoniaksalz der Säure bilden. Aus der Lösung des letzteren läfst sich dieselbe mit Leichtigkeit durch andere zugesetzte Säuren abscheiden, die Fällung dauert aber einige Zeit; man kann sie übrigens durch Reiben der Gefäfswände mit einem Glasstab sehr befördern. Läfst man die ammoniakalische Lösung, mit Salzsäure versetzt, ganz ruhig stehen, so krystallisirt sie in grofsen durchsichtigen Körnern. Die Auflösung des Ammoniaksalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen weifsen Niederschlag, welcher sich aber von selbst schnell kaffeebraun färbt; eine Analyse desselben bewies, dafs damit eine Zersetzung vorgegangen war; wird der Silberoxydniederschlag gekocht, so scheidet sich ohne Gasentwickelung metallisches Silber aus, in der abfiltrirten Flüssigkeit ist Oxalsäure vorhanden.

Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt.

Digitized by Google

I. 0,3777 Grm. Substanz gaben 0,4318 Grm. Kohlensäure und 0,0932 Grm. Wasser.

II. 0,346 Grm. Substanz gaben 0,395 Grm. Kohlensäure und 0,0895 Grm. Wasser.

Durch die Verbrennung mit Kupferoxyd wurde Stickgas und Kohlensäure im Verhältnifs wie 1 : 3 erhalten, oder in sieben Röhren wie 325 : 1018.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Säure die Formel:

$$C_6\ N_2\ H_3\ O_6 = C_6\ N_2\ H_2\ O_5 + HO.$$

In Procenten ausgedrückt:

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_6	450	31,21	31,17	31,13
N_2	354	24,55	24,52	24,49
H_3	37,5	2,60	2,74	2,87
O_6	600,0	41,64	41,57	41,51
	1441,5	100,00	100,00	100,00.

Zur Bestimmung des Atomgewichts dieser Säure wurde das relative Volumverhältnifs von Stickstoff und Kohlensäure im Ammoniaksalz bestimmt, dasselbe mit Kupferoxyd verbrannt gab ein Verhältnifs von N : CO_2, übereinstimmend wie 1 : 2, oder in sechs Röhren wie 464 : 914. Also sind im Ammoniaksalz 6 Aeq. Kohlenstoff auf 3 Aeq. Stickstoff enthalten, woraus sich dann, vorausgesetzt, dafs das eine Atom Hydratwasser der Säure durch N H_4 O vertreten werde, folgende Zusammensetzung für das Ammoniaksalz der Leucotursäure ergiebt: $C_6\ N_3\ H_6\ O_6$, oder: $C_6\ N_2\ H_2\ O_5$, N H_4 O. Es that mir leid, wegen Mangel an Substanz, keine Kohlenstoffbestimmung mehr von diesem Salze machen zu können. Durch die Zusammensetzung dieser Säure wird nun sehr einfach ihre äufserst leichte Zersetzbarkeit durch Alkalien erklärt; mit 3 At. Wasser zerfällt die krystallisirte Leucotursäure in 2 Atome Ammoniak und 3 Atome Oxalsäure:

$$C_6\ N_2\ H_3\ O_6 + 3\ HO = 2\ N\ H_3 + 3\ C_2\ O_3.$$

Auf ihre Entstehung aus Alloxansäure werde ich bei der nächsten Verbindung noch einmal zurückkommen.

Sie läfst sich ferner betrachten als bestehend aus :

$$2\ Cy + C_2\ O_2 + 3\ HO.$$

Difluan.

Der lösliche Körper, welchen man durch die vorher erwähnte Zersetzung der Alloxansäure erhält, macht von den entstehenden Producten bei weitem die gröfste Menge aus; man kann ihn auf eine leichte Weise rein erhalten. Die von der Leucotursäure abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Syrupconsistenz abgedampft und dann mit einem grofsen Ueberschufs von absolutem Alkohol versetzt, durch welchen das Difluan sogleich in dicken weifsen Flocken gefällt wird. Man filtrirt den entstandenen Niederschlag, wo möglich vor der Luft geschützt, schnell ab, wäscht ihn mit etwas absolutem Alkohol und Aether und bringt ihn dann möglichst schnell unter eine Glocke über Schwefelsäure. Nach 24stündigem Stehen im Vacuum bildet er ein weifses, leichtes, voluminöses, etwas zusammengebackenes Pulver, welches mit der gröfsten Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und damit zu einem klebrigen Gummi zerfliefst. Die abfiltrirte, alkoholische Flüssigkeit wurde, da sie noch eine bedeutende Quantität dieses Körpers enthielt, zur Entfernung des Alkohols langsam abgedampft; als sich ihr Volum kaum bis auf die Hälfte verringert hatte, schieden sich aus derselben, über Nacht, weifse krystallinische Krusten eines neuen Körpers in geringer Menge ab; ich werde auf denselben gleich zurückkommen. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach dem vollkommenen Abdampfen wieder mit Alkohol gefällt, und lieferte so eine neue Quantität Difluan. Das auf diese Weise erhaltene Difluan bildet ein weifses lockeres Pulver; bei 100° erwärmt schmilzt dasselbe und läfst Alkohol und Wasserdämpfe unter starkem Aufblähen entweichen; vollkommen getrocknet,

bildet es dann eine durchsichtige, spröde, gummiähnlich blasige Masse, die sich leicht zu einem feinen weifsen Pulver zerreiben läfst. Die charakteristischste Eigenschaft dieses Körpers ist wohl seine grofse Zerfliefslichkeit an der Luft; das Pulver desselben braucht blofs ganz kurze Zeit derselben ausgesetzt zu seyn, um gleich klumpig zusammenzubacken. Es löst sich sehr leicht im Wasser in allen Verhältnissen; die Lösung kann gekocht werden ohne Veränderung, sie krystallisirt unter keiner Bedingung, sie wird durch Alkohol weifs und flockig gefällt, reagirt schwach sauer, schmeckt scharf bitter und salzig und fällt Blei- und Silbersalze weifs. Eine Spur von Ammoniak reicht hin, die schwachsaure Reaction dieses Körpers aufzuheben; er verbindet sich nicht damit, denn mit einem Ueberschufs von Ammoniak abgedampft, blieb derselbe unverändert zurück. Mit Kalilauge findet in der Kälte schon augenblicklich eine Zersetzung Statt; es entwickelt sich eine bedeutende Menge von Ammoniak, und untersucht man die Lösung, so findet man darin bedeutende Mengen Oxalsäure; eine Wärmeanwendung ist zu dieser Zersetzung gar nicht nöthig. Da die Substanz muthmafslicherweise eine Ammoniakverbindung seyn konnte, so wurde sie um sie davon zu trennen, an Bleioxyd gebunden. Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht eine schwache Fällung, welche sich theilweise im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löst; die Flüssigkeit wurde davon abfiltrirt und mit Ammoniak versetzt, wodurch die Bleiverbindung als ein reichlicher weifser Niederschlag präcipitirt wurde; dieselbe wurde ausgewaschen, mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung abgedampft und mit Alkohol gefällt, lieferte denselben Körper wieder, mit gänzlich unveränderten Eigenschaften. Das Difluan ist keine Säure in dem Sinne, wie wir eine solche betrachten, denn die Blei- und Silberverbindung eines Körpers setzt noch nicht voraus, dafs dieser eine Säure sey. Mit Salpetersäure erwärmt, zerlegt sich dieser Körper unter Aufbrausen, es entsteht weder Alloxan- noch Parabansäure, wohl

aber Alloxan. Schwefelsäure scheint einen merkwürdig zersetzenden Einflufs sowohl auf diesen Körper, als auch auf die Leucotursäure auszuüben. Als eine stark schwefelsäurehaltige Lösung der Alloxansäure abgedampft wurde, lieferte dieselbe eine geringe Menge von Leucotursäure. Letzteres wurde, um es zu reinigen, in Ammoniak gelöst; anstatt die Säure aber gleich auszufällen, blieb die Lösung 8 — 14 Tage sich selbst überlassen, während dieser Zeit war sie vollkommen zersetzt; es konnte oxalsaures Ammoniak und Harnstoff nachgewiesen werden. Die von der Leucotursäure abfiltrirte Lösung enthielt neben Difluan noch Schwefelsäure und bedeutende Mengen von oxalsaurem Ammoniak; sie wurde durch fractionirte Fällung mit Bleizucker und essigsaurem Baryt davon befreit, aber sowie die Lösung abgedampft oder erwärmt wurde, erschien die Oxalsäure wieder. Diese leichte Zersetzbarkeit ist übrigens den beiden Körpern, die aus reiner Alloxansäure dargestellt werden, nicht eigen.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,327 Grm. Substanz gaben 0,391 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

II. 0,3607 Grm. Substanz gaben 0,4333 Grm. Kohlensäure und 0,125 Grm. Wasser.

Die Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gab ein constantes Volum des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 3 oder in acht Röhren wie 523 : 1487.

Hieraus berechnet sich für diesen Körper die Formel :

$$C_6\ N_2\ H_4\ O_5.$$

Nach Procenten berechnet :

			gefunden I.	gefunden II.
C_6	450,0	33,23	32,61	32,76
N_2	354,0	26,14	25,65	25,75
H_4	50,0	3,69	3,94	3,85
O_5	500,0	36,94	37,80	37,64
	1354,0	100,00	100,00	100,00.

Die etwas kleiner gefundene Kohlenstoffmenge kann hier nicht befremden, wenn man nur die leichte Zerfliefslichkeit die-ses Körpers bedenkt, und man also fast nie im Stande ist, voll-kommen trockne Substanz zu analysiren.

Die Versuche, das Atomgewicht dieser Substanz aus der Blei- und Silberverbindung abzuleiten, fielen nicht glücklich aus, indem dadurch wahrscheinlich eine Zerlegung dieses Körpers Statt findet. Der mit essigsaurem Bleioxyd entstehende Niederschlag gab bei der Analyse 71 pC. Bleioxyd. Der mit salpetersaurem Silberoxyd entstehende Niederschlag gab übereinstimmend 45,5 pC. Silberoxyd, welche Zahlen mit der oben angegebenen Zusam-mensetzung nicht in Einklang zu bringen sind.

Nichts ist einfacher, als die Bildung der beiden eben be-schriebenen Körper aus der Alloxansäure; aus letzterer braucht blofs Kohlensäure auszutreten.

1 At.	Leucotursäure	C_6	N_2	H_3	O_6
1 „	Difluan	C_6	N_2	H_4	O_5
4 „	Kohlensäure	C_4			O_8
1 „	Wasser			H	O
2 „	Alloxansäure	C_{16}	N_4	H_8	O_{20}.

Eben so wie sich Alloxan in Alloxantin, Parabansäure und Kohlensäure beim Kochen der wässerigen Lösung zerlegt, so zerlegt sich die ihm isomere Alloxansäure unter denselben Um-ständen in Leucotursäure, Difluan und Kohlensäure.

Es wurde schon vorher eines Productes Erwähnung gethan, welches sich durch Verdunsten der alkoholischen, vom Difluan abfiltrirten Flüssigkeit ausschied. Da die Menge desselben jedoch noch nicht ein halbes Gramm betrug, so mufste ich mich leider mit einer Kohlenstoff- und einer Stickstoffbestimmung begnügen. Mit Kupferoxyd verbrannt, wurde im Mittel ein relatives Volum-verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 3 beobachtet, jedoch waren die in den einzelnen Röhren beobachteten Ver-hältnisse zu ungleich, um mit Sicherheit eine Formel daraus

Digitized by Google

entwickeln zu können, es wurden folgende Verhältnisse gefunden: 1 : 4, 1 : 4,8, 1 : 2,4, 1 : 2,2, 1 : 2,4.

0,2435 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben, bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,3142 Grm. Kohlensäure und 0,109 Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnete sich am einfachsten die Formel $C_6 N_2 H_5 O_4$, aber wie ich schon eben erwähnt habe, ist auf dieselbe kein Gewicht zu legen.

Der Formel $C_6 N_2 H_5 O_4$ würden folgende Procente entsprechen:

		berechnet	gefunden
C_6	450,0	35,52	35,19
N_2	354,0	27,95	—
H_5	62,5	4,93	4,95
O_4	400,0	31,60	—
	1266,5.		

Angenommen, diese eben entwickelte Formel wäre die richtige so zerfiele die Alloxansäure beim Erwärmen in folgende Körper:

$$C_6 N_2 H_3 O_6$$
$$C_6 N_2 H_4 O_5$$
$$C_6 N_2 H_5 O_4,$$

deren interessanter Zusammenhang sich auf den ersten Blick ergiebt; in dem Maafse, wie sich der Sauerstoff vermindert, vermehrt sich die Menge des Wasserstoffs.

Ich habe früher, als von der Darstellung des Alloxans vermittelst verdünnter Salpetersäure und Harnsäure die Rede war, schon eines neuen merkwürdigen Körpers erwähnt, welcher sich bei der einen Operation als Nebenproduct bildete. Obgleich viele Versuche angestellt wurden, denselben wieder zu erhalten, so blieben sie doch alle ohne Erfolg, und ich mufste mich also mit

der Untersuchung der Quantität des Körpers begnügen, welche mir der Zufall in die Hände gespielt hatte.

Ich werde jetzt versuchen die Operation zu beschreiben, welche die Veranlassung zur Bildung dieser neuen Substanz war.

Die dazu verwendete Harnsäure betrug ungefähr ein Pfund, sie wurde in kleinen Portionen mit Salpetersäure *) von specifischem Gewicht 1,25 oxydirt. Eine Unze Harnsäure wurde mit zwei Unzen besagter Salpetersäure in einer geräumigen Schale gemengt, nach erfolgter Einwirkung wurde die entstandene Lösung bis 30 — 20° abgekühlt und jedesmal in ein grofses Becherglas gegossen. Nach einigen Stunden erstarrte dieselbe zu einem dünnen Brei von Alloxan, welches letztere darauf durch Filtration von der Mutterlauge getrennt wurde. Das so erhaltene Alloxan liefs bei dem Wiederauflösen in sehr wenigem heifsen Wasser eine bedeutende Menge Harnsäure zurück; obgleich die Lösung fast Syrupsdicke besafs, so war sie dennoch nicht zum Krystallisiren zu bringen; beim gelinden Erwärmen trübte sie sich unter Abscheidung von Alloxantin. Sie wurde erwärmt und etwas Salpetersäure zugesetzt, sogleich entstand unter Temperaturerhöhung ein bedeutendes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure, und nach dem Erkalten erstarrte die Lösung fast zu Alloxan, welches durch eine nochmalige Krystallisation rein erhalten wurde.

In der von dem rohen Alloxan abfiltrirten Mutterlauge war der neue Körper nun enthalten; sie wurde durch langsames Abdampfen bei einer Temperatur von 40 — 50° concentrirt. Den andern Morgen fand ich die bis auf $^{1}/_{3}$ verdampfte Flüssigkeit in einen gelben krystallinischen Brei verwandelt, welcher durch Filtriren und gelindes Auswaschen von der braunen sauren Mutterlauge befreit wurde; letztere enthielt Ammoniaksalze, viel

*) Die Salpetersäure war etwas chlorhaltig, indem sie durch Verdünnen von gewöhnlicher käuflicher Salpetersäure erhalten wurde.

Digitized by Google

Oxalsäure und Parabansäure, sie wurde nicht weiter untersucht das auf eben beschriebene Weise erhaltene gelbe krystallinische Pulver ist das saure Ammoniaksalz einer neuen Säure, die ich *Hydurilsäure* nennen will.

Hydurilsäure.

Man kann diese Säure mit geringer Mühe aus der Ammoniakverbindung rein erhalten. Zu diesem Zwecke löst man dieselbe in einer hinreichenden Menge kochendem Wasser, von welchem ungefähr 15 — 20 Theile erforderlich sind. Die entstandene braune Lösung läfst sich vollständig durch Zusatz von Thierkohle entfärben und scheidet beim Erkalten eine grofse Menge saures hydurilsaures Ammoniak in sehr voluminösen, blendend weifsen, fast mikroscopisch feinen Nadeln ab, durch Concentration der Mutterlauge läfst sich noch mehr von diesem Salze erhalten. Die Säure aus diesem Salze direct zu erhalten, ist unmöglich, weil es sich durch zugesetzte Säuren nicht zersetzen läfst, selbst concentrirte Salzsäure damit gekocht, war nicht im Stande, ihm Ammoniak zu entziehen. Es wurde defshalb durch Kochen mit Kali zerlegt und die Hydurilsäure durch Salzsäure aus der heifsen Lösung des Kalisalzes gefällt, man erhält es auf diese Weise ganz kalifrei. Das rohe gelbe, hydurilsaure Ammoniak gleich durch Kali zu zersetzen, ist nicht thunlich, da sich die alkalische Lösung der Säure durch Thierkohle durchaus nicht entfärben läfst. Versetzt man eine kochende, nicht zu concentrirte Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschufs von Salzsäure, so bleibt sie augenblicklich noch klar, aber bald schlägt sich die Säure in ähnlicher Form, wie das saure Ammoniaksalz nieder; wird eine kalte Lösung der Hydurilsäure mit Säure versetzt, so schlägt sie sich augenblicklich als ein voluminöses weifses Pulver nieder, welches aber meistens etwas kalihaltig ist. Die Hydurilsäure bildet ein lockeres, leichtes,

weifses Pulver, aus vielen feinen Nadeln bestehend; sie ist schwer löslich, fast unlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, obgleich zu der vollkommenen Lösung einige Zeit gehört. Sie ist unlöslich in Alkohol, treibt beim Erwärmen Kohlensäure aus, ist leicht löslich in Alkalien, sie löst sich ferner in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung und wird durch Wasser nur zu einem kleinen Theil daraus wieder gefällt. Durch Salpetersäure erleidet dieselbe eine eigenthümliche Zersetzung, auf die ich gleich wieder zurückkommen werde. Die Säure bildet mit den Alkalien saure und neutrale Salze, die Verbindung mit Baryt, Blei- und Silberoxyd sind weifse Niederschläge, welche durch Vermischen des Ammoniaksalzes mit den betreffenden Metalloxydsalzen entstehen. Das Bleisalz ist selbst in siedender Essigsäure unlöslich, löslich in Salpetersäure. Zur Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet.

I. 0,295 Grm. Substanz gaben 0,385 Grm. Kohlensäure und 0,0595 Grm. Wasser.

II. 0,270 Grm. Substanz gaben 0,3525 Grm. Kohlensäure und 0,0565 Grm. Wasser.

III. 0,2845 Grm. Substanz gaben 0,3594 Grm. Kohlensäure und 0,0595 Grm. Wasser.

IV. Der Stickstoff wurde nach dem Verfahren von Dumas seiner ganzen Masse nach durch Verbrennung der Substanz in einer Atmosphäre von Kohlensäure bestimmt:

0,5075 Grm. Substanz gaben 88 CC. feuchten Stickstoff von 3° C bei 329‴ Barometerstand.

Ferner wurde noch das relative Volumverhältnifs von Stickstoff und Kohlensäure ausgemittelt; bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ergab sich ein constantes Verhältnifs 1 : 4.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Säure folgende Formel:

$$C_{12}\ N_2\ H_3\ O_{11} = C_{12}\ N_2\ H_1\ O_9 + 2\ HO.$$

In Procenten ausgedrückt:

Digitized by Google

		berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{12}	900,0	34,70	35,59	35,60	34,58	—
N_3	521,0	20,47	—	—	—	20,79 D.
H_5	62,5	2,40	2,41	2,32	2,33	—
O_{11}	1100,0	42,43	—	—	—	—
	2583,5	100,00.				

Bei den Analysen I. und II. war die Säure noch gelb gefärbt, bei III. jedoch noch einmal gereinigt und schneeweifs.

Zur Bestimmung des Atomgewichts dieser Säure wurden zwei Salze derselben dargestellt. Das Silbersalz wurde durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten; es bildet einen weifsen Niederschlag, welcher beim Trocknen bei 100° leicht grau wird; es wurden von demselben zwei Atomgewichtsbestimmungen und eine Verbrennung gemacht.

I. 0,4161 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,212 Grm. Silber = 0,2276 Silberoxyd.

II. 0,2563 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,13 Grm. Silber = 0,1395 Silberoxyd.

III. 0,5058 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,3295 Grm. Kohlensäure = 0,0473 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C_{12}\ N_3\ H_3\ O_9 + 2\ AgO.$$

In Procenten:

		berechnet	gefunden I.	II.	III.
2 AgO	2903,2	55,06	54,69	54,42	— *)
C_{12}	900,0	17,07	—	—	17,75
N_3	531,0	10,07	—	—	—
H_3	37,5	0,71	—	—	1,03
O_9	900,0	17,09	—	—	—
	5271,7	100,00.			

*) Durch Zufall wurde das Salz eine kurze Zeit bis 120° erhitzt, wo-

Nach dieser Formel sind in der krystallisirten Säure 2 At. Wasser durch 2 Atome Silberoxyd vertreten, die Säure mufs defshalb als eine zweibasische betrachtet werden, die Formel für dieselbe ist also : C_{12} N_4 H_3 O_9 + 2 HO.

Die saure Kaliverbindung wurde herzustellen gesucht durch Lösen der Säure in Kali und Versetzen der Lösung mit Essigsäure und Alkohol, das sich niederschlagende krystallinische Pulver war jedoch nur die unveränderte Säure selbst. Die Lösung der Säure in Kali krystallisirt nur bei gänzlichem Eintrocknen in kleinen Warzen; das Salz ist unlöslich in Alkohol.

Neutrales hydurilsaures Natron wurde auf folgende Weise dargestellt. Die Säure wurde mit etwas Wasser zum Kochen erhitzt und so lange kohlensaures Natron zugesetzt, als noch ein Aufbrausen erfolgte. Die Säure löste sich auf, aber fast momentan schlägt sich das Natronsalz schon als ein schwer lösliches krystallinisches Pulver nieder, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt. Da die Flüssigkeit kein überschüssiges kohlensaures Natron enthielt, wurde alles hydurilsaure Natron aus derselben mit Alkohol gefällt. Es bildete nach dem Trocknen ein schweres, weifses krystallinisches Pulver, ziemlich löslich in Wasser; bei 100° getrocknet, zerfällt es zu einem voluminösen leichten Pulver unter Wasserverlust, wobei es sich etwas röthlich färbt; es wurde bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen.

I. 0,2985 Grm. Substanz gaben 0,1415 Grm. schwefelsaures Natron = 0,062 Natron.

II. 0,2575 Grm. Substanz gaben 0,122 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0534 Natron.

III. 0,3663 Grm. Substanz gaben 0,3318 Grm. Kohlensäure und 0,0855 Grm. Wasser.

---

durch es sich etwas röthlich färbte. Der etwas zu hoch ausgefallene Kohlenstoffgehalt mag darin seine Erklärung finden.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Natronsalz die Formel :

$$C_{12}\ N_{2}\ H_{2}\ O_{9},\ 2\ NaO + 5\ aq.$$

In Procenten :

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
2 NaO	781,8	21,06	20,77	20,76	—
C_{12}	900,0	24,24	—	—	24,74
H_{8}	100,0	2,68	—	—	2,59.

Hydurilsaures Ammoniak wird durch Auflösen des sauren Ammoniaksalzes oder der Säure in Ammoniak erhalten; die Lösung desselben wird im Wasserbade verdampft, wobei dieselbe aber immer einen kleinen Ammoniaküberschufs enthalten mufs. Beim Erkalten und Stehen der Lösung krystallisirt dieselbe in langen plattgedrückten, fast silberglänzenden weifsen Nadeln. Dieses ausgezeichnet schöne Salz ist im Wasser ziemlich löslich, sehr leicht löslich bei Gegenwart von etwas Ammoniak. Mit Säuren versetzt, schlägt sich das saure Ammoniaksalz in feinen weifsen Nadeln nieder; letzteres widersteht, wie schon erwähnt, der ferneren Einwirkung desselben. Das neutrale Salz mit Kupferoxyd verbrannt, gab bei zwei Versuchen ein relatives Volumverhältnifs von Stickgas zu Kohlensäure wie 5 : 12.

I. 0,307 Grm. Substanz gaben 0,3395 Grm. Kohlensäure und 0,1505 Grm. Wasser.

II. 0,3785 Grm. Substanz gaben 0,3960 Grm. Kohlensäure und 0,1713 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Ammoniaksalz die Formel :

$$C_{12}\ N_{2}\ H_{2}\ O_{9},\ 2\ N\ H_{4}\ O + HO.$$

In Procenten :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_{12}	900,0	28,70	29,20	28,74
N_{5}	885,0	28,18	28,70	28,26
H_{12}	150,0	4,78	5,27	5,02
O_{12}	1200,0	38,34	36,83	38,08
	3135,0	100,00	100,00	100,00.

Die analysirten Verbindungen wären also :

Hydurilsäure $C_{12}\ N_{3}\ H_{3}\ O_{9} + 2\ HO$.

Silbersalz $C_{12}\ N_{3}\ H_{3}\ O_{9} + 2\ AgO$.

Natronsalz $C_{12}\ N_{3}\ H_{3}\ O_{9} + 2\ NaO + 5\ aq$.

Ammoniaksalz $C_{12}\ N_{3}\ H_{3}\ O_{9} + 2\ NH_{4}\ O + aq$.

Man kann die Hydurilsäure als eine Verbindung von Urilsäure mit Wasser betrachten. 3 At. Urilsäure + 10 At. Wasser geben 2 At. krystallisirte Hydurilsäure.

3 At. Urilsäure =		$C_{24}\ N_{6}\ \ \ \ O_{12}$
10 » HO		$H_{10}\ O_{10}$
2 » Hydurilsäure		$C_{24}\ N_{6}\ H_{10}\ O_{22} = 2\ (C_{12}\ N_{3}\ H_{5}\ O_{11})$.

Die Hydurilsäure ist offenbar durch eine unvollkommene Oxydation der Harnsäure entstanden; für diese Ansicht spricht besonders noch das abweichende Verhalten des bei dieser Operation erhaltenen Alloxans; wie ich erwähnt habe, mufste die Lösung desselben förmlich durch Salpetersäure höher oxydirt werden, um Krystalle dieses Körpers liefern zu können. Ob ein grofser Ueberschufs von Harnsäure oder ein langsames Einwirken der Salpetersäure, die Veranlassung zur Entstehung dieses abnormen Alloxans und der Hydurilsäure waren, wage ich nicht zu entscheiden, da meine wiederholten Versuche zur Wiedererlangung dieses Körpers mifsglückten.

Nitrohydurilsäure.

Ich habe vorhin erwähnt, dafs man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Hydurilsäure ein neues Product erhält. Es ist

Digitized by Google

dieses eine wahre Nitroverbindung, indem Salpetersäure in die Zusammensetzung der Hydurilsäure eingeht. Diese Verbindung wird auf folgende Weise dargestellt: Hydurilsäure wird mit Wasser zu einem Brei angerührt und dazu $^1/_3$ — $^1/_2$ Volum Salpetersäure gesetzt; sobald man nun anfängt etwas zu erhitzen, beginnt eine lebhafte Einwirkung, es entwickelt sich salpetrige Säure und etwas Kohlensäure. Die Zersetzung wird fortwährend durch gelindes Erwärmen unterstützt, und dieselbe ist als beendet anzusehen, wenn die Gasentwickelung beim Abkühlen der Flüssigkeit vollkommen aufhört. Die Hydurilsäure hat sich bei diesem Processe im Aeufsern scheinbar nicht verändert, denn der neuentstandene Körper bleibt als ein weifses Pulver in der Flüssigkeit suspendirt. Nach dem vollkommenen Erkalten wurde die Masse mit Wasser verdünnt und die entstandene neue Verbindung abfiltrirt und gewaschen, da dieselbe in kaltem Wasser vollkommen unlöslich ist. In der abfiltrirten Flüssigkeit schienen noch andere Producte vorhanden zu seyn; abgedampft lieferte sie am Ende Alloxan, welches durch sein Verhalten gegen Eisenoxydulsalze und Ammoniak erkannt wurde.

Der entstandene neue Körper ist leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure und wird aus derselben durch Wasser wieder als ein weifses Pulver gefällt; dieses Verhalten wurde benutzt, denselben vollkommen rein zu erhalten. Er ist schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol und in Ammoniak. In Kali ziemlich leicht löslich ohne Ammoniakentwickelung; die alkalische Lösung wird durch Säuren wieder gefällt, reagirt sauer. Concentrirte Salpetersäure löst ihn auf, er wird daraus durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Trocken erhitzt, verpufft dieser Körper und brennt ab wie Schiefspulver. Zur [An]alyse wurde er bei 100° getrocknet. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde ein Volumverhältnifs von Stickstoff zu Kohlensäure wie 3 : 8 beobachtet.

Digitized by Google

I. 0,3114 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,263 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

II. 0,292 Grm. Substanz gaben 0,2485 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen nach ist die empirische Formel dieses Körpers:

$$C_8\ N_8\ H_2\ O_{14}.$$

In Procenten ausgedrückt:

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_8	600,0	23,47	23,03	23,21
N_8	531,0	20,77	20,38	20,54
H_2	25,0	0,97	1,21	1,24
O_{14}	1400,0	54,79	55,38	55,01
	2556,0	100,00	100,00	100,00.

Aus Mangel an Substanz konnte ich leider keine Verbindung dieses Körpers mehr analysiren. Die empirische Formel für denselben ist also: $C_8\ N_8\ H_2\ O_{14}$ oder Urilsäure + Salpetersäure + 3 Sauerstoff + 2 Wasser.

$$C_8\ N_2\ \ O_4 = 1 \text{ Urilsäure}$$
$$N\ \ O_5 = 1 \text{ Salpetersäure}$$
$$O_3 = 3 \text{ Sauerstoff}$$
$$H_2\ O_2 = 2 \text{ Wasser}$$
$$C_8\ N_3\ H_2\ O_{14} = 1 \text{ Nitrohydurilsäure.}$$

Um diesen Körper zu bilden vereinigen sich:

2 At.	Hydurilsäure	$C_{24}\ N_6\ H_6\ O_{18}$
3 „	Salpetersäure	$N_3\ \ O_{15}$
9 „	Sauerstoff	O_9
zu 3 At.	Nitrohydurilsäure	$C_{24}\ N_9\ H_6\ O_{42}$.

Ich kann die eben beschriebenen Körper nicht verlassen, ohne noch einer Verbindung zu erwähnen, welche ihre Ent-

stehung ebenfalls diesem merkwürdigen Processe der Alloxanbildung verdankt. Das Alloxantin, welches sich, wie angeführt, aus der Lösung des abnormen Alloxans abgesetzt hatte, liefs bei der Behandlung mit Salpetersaure einen weifsen, pulverförmigen Körper zurück, welcher sich durch fernere Einwirkung derselben nicht mehr veränderte. Derselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, löslicher in heifsem Wasser, beim Erkalten und Verdampfen der Lösung sich daraus wieder absetzend, leicht löslich in Ammoniak, die Lösung trocknet gummig ein und giebt mit Silberauflösung einen weifsen, sich beim Kochen schwärzenden Niederschlag. In Kalilauge ist dieser Körper unter Ammoniakentwickelung löslich, beim Abdampfen krystallisirt das Kalisalz in kleinen Wärzchen, es wird durch Salzsäure nicht gefällt, wohl aber durch Essigsäure in kleinen körnigen Krystallen, die Fällung wird durch Zusatz von Alkohol sehr befördert. Der Körper ist löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser nur in sehr kleiner Menge daraus fällbar. Er wird durch concentrirte Salpetersäure nicht verändert.

Aus den angeführten Eigenschaften schliefsend, liefs sich dieser Körper als die Ammoniakverbindung einer neuen Säure betrachten. Um die letztere zu erhalten, wurde der Körper so lange mit Kalilauge gekocht, bis der Ammoniakgeruch vollkommen verschwunden war, und dann mit Essigsäure und Alkohol gefällt. Der Niederschlag enthielt aber noch eine grofse Menge Kali. Ein paar Versuche, die damit angestellt wurden, liefsen einen Körper von ganz veränderten Eigenschaften erkennen, in welchen der ursprüngliche Körper durch das anhaltende Kochen mit Kali verwandelt worden war; nämlich die alkalische Lösung desselben wurde jetzt vollkommen durch zugefügte Säuren gefällt, welches Verhalten benutzt wurde, die neue Säure rein zu erhalten. Der durch Essigsäure hervorgebrachte Niederschlag wurde wieder in Kali gelöst und die Lösung heifs mit einem Ueberschufs von Salzsäure versetzt; beim Erkalten der Flüssig-

keit schied sich die neue Säure als ein feines, weifses, krystallinisches Pulver aus.

Die kalifreie reine Säure besitzt folgende Eigenschaften. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in einer ziemlichen Menge heifsen Wassers und sich beim Erkalten daraus wieder abscheidend. Löslich in Kali, durch Säuren wird sie aus der alkalischen Lösung wieder gefällt, unlöslich in Ammoniak, selbst beim Kochen damit. Löslich in concentrirter Schwefelsäure, unlöslich in Salpetersäure. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde ein Volumverhältnifs von Stickstoff zu Kohlensäure wie 1 : 5 oder (218 : 1096) erhalten.

0,304 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,401 Grm. Kohlensäure und 0,089 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für diese Säure die Formel:

$$C_{10}\ N_2\ H_6\ O_8 = C_{10}\ N_2\ H_4\ O_6 + HO.$$

In Procenten ausgedrückt gleich:

			gefunden
C_{10}	750,0	36,29	35,97
N_2	354,0	17,13	16,98
H_5	62,5	3,06	3,21
O_8	900,0	43,52	43,84
	2066,5	100,00	100,00.

Wegen Mangel an Substanz konnte keine Atomgewichtsbestimmung dieses Körpers mehr gemacht werden.

Zersetzungsproducte des Alloxantins.

Kocht man eine Alloxantinlösung mit einem Ueberschufs von Salzsäure rasch bis auf ein kleines Volum ein, so erleidet dasselbe eine theilweise Zersetzung. Mit dem sich beim Erkalten ausscheidenden Alloxantin ist noch ein anderer weifser, pulverförmiger Körper gemengt; man kann letzteren durch Behandlung mit Salpetersäure vom beigemengten Alloxantin befreien, indem

derselbe dann als unlöslich in derselben zurückbleibt. Dieser Körper bildet eine neue Säure, die ich mit dem Namen *Allitursäure* bezeichnen will.

Allitursäure.

Um diesen Körper rein zu erhalten, ist es blofs nöthig, denselben aus Wasser umzukrystallisiren. Er löste sich in ungefähr 15 — 20 Theilen kochendem Wasser zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche durch Behandlung mit Thierkohle nicht entfärbt werden konnte. Beim Erkalten der Lösung schied sich die neue Säure als ein voluminöses, krystallinisches Pulver von etwas gelblicher Farbe aus; ich glaube nicht, dafs die letztere derselben eigenthümlich ist, da durch Lösen der Säure in Ammoniak und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung ein fast farbloses, in glänzenden Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz erhalten wurde. Sie ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Mit Salpetersäure erwärmt, erleidet sie keine Veränderung. Die Allitursäure löst sich in Kali unter Ammoniakentwickelung auf, aber durch die Einwirkung desselben findet eine vollkommene Zersetzung derselben Statt: die alkalische Lösung dieses Körpers giebt, mit Säuren versetzt, weifse Niederschläge. Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte sie Stickgas und Kohlensäure im Volumverhältnifs wie 1 : 3. Sie wurde bei 100° getrocknet, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,4187 Grm. Substanz gaben 0,5565 Grm. Kohlensäure und 0,1275 Grm. Wasser.

II. 0.3665 Grm. Substanz gaben 0,487 Grm. Kohlensäure und 0.1135 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Allitursäure die Formel :

$$C_6\ N_2\ H_3\ O_4 = C_6\ N_2\ H_2\ O_3 + HO$$

In Procenten ausgedrückt gleich :

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C_6	450,0	36,24	36,24	36,23
N_2	354,0	28,19	28,19	28,18
H_3	37,5	3,02	3,32	3,44
O_4	400,0	32,65	32,35	32,25
	1241,5	100,00	100,00	100,00.

Im vorhergehenden wurde schon erwähnt, dafs dieser Körper durch Kali eine Zersetzung erleidet; Mangel an Substanz verhinderte mich, dieselbe genauer zu studiren, und ich kann mich defshalb nur auf die Anführung der Analyse des daraus hervorgehenden Products beschränken

Die Allitursäure wurde so lange mit Kalilauge gekocht, als sie noch Ammoniak entwickelte, und darauf kochendheifs mit Salzsäure gefällt. Der entstandene gelblich-weifse Niederschlag wurde nach dem vollkommenen Auswaschen der Analyse unterworfen. Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte er Stickgas und Kohlensäure im Volumverhältnifs wie 5 : 18 oder in sieben Röhren wie 275 : 1013. Bei 100° getrocknet, wurde er mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, das Kali wurde als schwefelsaures Salz bestimmt.

I. 0,1475 Grm. Substanz gaben 0,0345 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0186 Kali.

II. 0,1292 Grm. Substanz gaben 0,0302 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0163 Grm. Kali.

III. 0,3593 Grm. Substanz gaben 0,3758 Grm. Kohlensäure und 0,0735 Grm. Wasser.

IV. 0,4086 Grm. Substanz gaben 0,1288 Grm. Kohlensäure und 0,0818 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel :

$$C_{18}\ N_3\ H_8\ O_{18} + KO$$

In Procenten ausgedrückt :

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
KO	589,9	12,48	12,63	12,64	—	—
C_{16}	1350,0	28,57	—	—	28,52	28,76
N_5	885,0	18,73	—	—	18,69	18,85
H_8	100,0	2,11	—	—	2,27	2,23
O_{18}	1800,0	38,11	—	—	—	—
	4724,9	100,00.				

Dieser Körper könnte also entstehen aus 3 Atomen Allitursäure + 2 At. Wasser + 4 Sauerstoff — 1 At. Ammoniak.

Wie ich angeführt habe, wurde das mit Salzsäure eingedampfte Alloxantin nachher mit Salpetersäure behandelt, welche die eben beschriebene neue Säure zurückliefs. Die davon abfiltrirte Lösung des Alloxantins, welche ihrem Verhalten nach blofs Salpetersäure, Alloxan und Parabansäure enthielt, wurde zur Abscheidung des Alloxans mit Schwefelwasserstoff behandelt; nach Abfiltration des gebildeten Alloxantins wurde die Lösung erhitzt und abgedampft, um die darin enthaltene Parabansäure zu gewinnen, vorher wurde aber noch etwas Salpetersäure zugefügt, um die durch Schwefelwasserstoff entstandene Dialursäure ebenfalls in Parabansäure überzuführen.

Die Flüssigkeit fing bald an sich zu trüben; als sie beinahe bis auf ⅓ ihres Volums abgedampft worden war, wurde der entstandene gelblichweifse Niederschlag abfiltrirt, er war, wie sich später ergab, das Ammoniaksalz einer sehr merkwürdigen neuen Säure, die ich mit *Dilitursäure* bezeichnen will. Die rückständige Flüssigkeit enthielt fast nur noch Parabansäure, welche durch Umkrystallisation rein erhalten wurde. Auf den Wunsch des Hrn. Prof. Liebig machte ich noch eine Analyse von der reinen, bei 100° getrockneten Säure, welche nur dazu diente,

die früher schon gefundene Zusammensetzung der Säure zu bestätigen; ich erhielt folgende Zahlen

0,4975 Grm. Substanz gaben 0,473 Grm. Kohlensäure und 0,0727 Grm. Wasser.

Parabansäure = $C_6\ N_4\ H_2\ O_6$

	berechnet	gefunden
C	31,49	31,65
H	1,75	1,98.

Dilitursäure.

Der erhaltene neue Körper brauchte zu seiner Reinigung blofs in heifsem Wasser gelöst zu werden; beim Erkalten der Lösung schieden sich prachtvoll glänzende, gelbe Blättchen aus, welche sich, wie schon erwähnt, als die Ammoniakverbindung einer neuen Säure betrachten liefsen.

Die Säure selbst gelang mir nicht abzuscheiden, indem sie mit einer merkwürdigen Gewalt in ihren Verbindungen festgehalten wird. Das erhaltene Ammoniaksalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslicher in heifsem Wasser; die Lösung läfst sich durch Thierkohle nicht entfärben; im allgemeinen scheint die gelbe Farbe den Verbindungen dieser Säure eigenthümlich zu seyn. Es ist vollkommen unlöslich in Ammoniak, die Krystalle desselben verlieren darin nichts von ihrem Glanz. Es ist unter Ammoniakentwickelung löslich in verdünnter Kalilauge, in concentrirter Kalilauge erfolgt keine Lösung desselben, indem die sich bildende Kaliverbindung darin unlöslich ist. Die alkalische Lösung wird durch Säuren gelblich weifs gefällt. Es ist ferner vollkommen unlöslich und unzersetzbar durch concentrirte Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grofser Leichtigkeit auf und wird daraus durch Wasser vollkommen wieder ausgefällt. Merkwürdigerweise wird diesem Salze durch die Säure kein Ammoniak entzogen, es bleibt in seiner Zusammensetzung unverändert. Dieses interessante Factum wurde

Digitized by Google

noch durch Bestimmung des Volumverhältnisses von N und CO_2, in dem durch Wasser aus der schwefelsauren Lösung gefällten Ammoniaksalze, bestätigt. Das Salz trocken erhitzt, verbrennt mit der gröfsten Leichtigkeit, es verglimmt wie Zunder. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde Stickgas und Kohlensäure im Volumverhältnifs wie 1 : 2 erhalten. Es wurde bei 100° getrocknet mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt

I. 0,3657 Grm. Substanz gaben 0,3455 Grm. Kohlensäure und 0,1085 Grm. Wasser.

II. 0,377 Grm. Substanz gaben 0,3508 Grm. Kohlensäure und 0,1125 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$$C_8\ N_4\ H_6\ O_{10}.$$

In Procenten ausgedrückt :

		berechnet	gefunden	
			I	II
C_8	600,0	25.18	25.76	25.37
N_4	708,0	29.71	30.39	29.93
H_6	75,0	3.15	3.29	3.31
O_{10}	1000,0	41,96	40.56	41.49
	2383,0	100,00	100,00	100,00.

Da ich die Dilitursäure selbst nicht isoliren konnte, so wählte ich die Silberverbindung derselben, um das relative Verhältnifs von Kohlenstoff und Stickstoffatomen in der Säure auszumitteln. Das Silbersalz lieferte, mit Kupferoxyd verbrannt, Stickgas und Kohlensäure im Verhältnifs wie 3 : 8.

Betrachten wir das analysirte Ammoniaksalz als eine Verbindung aus einem Atom der in Frage stehenden Säure, mit einem Atom Ammoniak, so erhielten wir für das Ammoniaksalz die Formel : $C_8\ N_3\ H_2\ O_9 + NH_4\ O$, und für ein Atom der wasserfrei gedachten Säure $C_8\ N_3\ H_2\ O_9$. Wie sich später aus der Analyse des Kalisalzes und Silbersalzes ergiebt, müssen wir diese Säure jedoch unter die Klasse der zweibasischen rechnen,

Digitized by Google

ihre Formel wäre dann $C_8\ N_3\ H\ O_8 + 2$ aq. und die des oben analysirten Ammoniaksalzes $C_8\ N_3\ H\ O_8,\ NH_4\ O + HO$. Wirklich deuten auch alle Eigenschaften darauf hin, letzteres als ein saures Salz zu betrachten, welche Ansicht noch aufserordentlich durch die grofse Analogie unterstützt wird, welche zwischen diesem Salze und dem gleich zu erwähnenden sauren Kalisalze herrscht.

Das neutrale Kalisalz dieser Säure erhält man durch Kochen des Ammoniaksalzes mit verdünnter Kalilauge bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks; setzt man dann zu der heifsen Lösung so lange Alkohol, bis die jedesmal entstehende Trübung nicht mehr ganz verschwindet, so erhält man beim Erkalten und Stehen der Lösung eine reichliche Krystallisation desselben. Es bildet kleine glänzende und voluminöse Nadeln von schön citrongelber Farbe, welche unlöslich in Alkohol und ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser sind. Dieses Salz verhält sich beim trocknen Erhitzen auf eine höchst eigenthümliche Weise, bis zu einem gewissen Grade erhitzt, findet plötzlich eine gelinde Verpuffung Statt; dasselbe hat sich dann vollkommen, ohne die geringste Abscheidung von Kohle, in cyansaures Kali, Kohlensäure und Cyansäure zerlegt, welche beide letztere gasförmig entweichen. Das bei 100° getrocknete Salz verlor nichts an seinem Glanz und hatte kein Wasser verloren.

I. 0,184 Grm. Substanz gaben 0,117 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0632 KO.

II. 0,1397 Grm. Substanz gaben 0,0887 Grm. schwefelsaures Kali = 0,0479 KO.

Diesen Zahlen entspricht folgendes Kalisalz:

$$C_8\ N_3\ H\ O_8,\ 2\ KO + 3\ HO.$$

Derselben entsprechen folgende procentische Werthe von Kali:

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Kali	34,07	34,36	34,33.

Die Lösung dieses Salzes wird, wie schon angeführt wurde durch zugesetzte Säuren gefällt; es scheidet sich ein saures Kalisalz als ein gelblichweifses Pulver ab. Demselben kann der Kaligehalt eben so wenig, wie dem Ammoniaksalz das Ammoniak entzogen werden; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heifsem; beim Erkalten der wässerigen Lösung setzt es sich krystallinisch wieder ab. Es wird eben so wenig wie das Ammoniaksalz durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt; es löst sich darin und wird durch Wasser mit unverändertem Kaligehalt daraus gefällt. Beim Erhitzen verhält es sich wie das neutrale Salz. Es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

0,1477 Grm Substanz gaben 0,0505 Grm. schwefelsaures Kali = 0,03216 Grm. Kali.

Hieraus berechnet sich für das saure Kalisalz die Formel:

$$C_8\ N_3\ H\ O_8,\ KO + 2\ HO.$$

Derselben entsprechen folgende procentische Werthe von Kali:

	berechnet	gefunden
Kali	21,38	21,78.

Die Lösung dieses Salzes wird eben so wenig als die des sauren Ammoniaksalzes von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Um das Silbersalz zu erhalten, wurden die Lösungen des neutralen Kalisalzes mit salpetersaurer Silberauflösung vermischt. Dasselbe wurde dann gleich als ein lebhaft citrongelber Niederschlag abgeschieden. Die einzige Atomgewichtsbestimmung, welche ich von diesem Salze machen konnte, und welche über das Atomgewicht der Säure entschieden hätte, verunglückte leider. Dasselbe bis auf einen gewissen Punkt erhitzt, explodirte fast wie ein knallsaures Salz, wodurch etwas Silber aus dem Tiegel geschleudert wurde; nichts desto weniger wurde die Analyse zu Ende geführt, aus welcher sich wenigstens ergab, dafs auch dieses Salz auf ein Atom Säure zwei Atome Basis enthält.

Digitized by Google

Die Formel C_8 N_3 H O_8, 2 AgO entspricht folgenden Procenten :

	berechnet	gefunden
Silberoxyd	60,02	52,39.

Es ergaben sich also folgende Zusammensetzungen für die Salze der :

C_8 N_3 H O_8 + 2 HO Dilitursäure (?)

C_8 N_3 H O_8 + $\left\{\begin{matrix} KO \\ KO \end{matrix}\right\}$ + 3 aq. neutrales dilitursaures Kali.

C_8 N_3 H O_8 + $\left\{\begin{matrix} AgO \\ AgO \end{matrix}\right\}$ Dilitursaures Silberoxyd.

C_8 N_3 H O_8 + $\left\{\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\}$ + aq. saures dilitursaures Kali.

C_8 N_3 H O_8 + $\left\{\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\}$ saures dilitursaures Ammoniak.

Ob die Formel der wasserfreien Säure nun C_8 N_3 H O_8 oder C_8 N_3 O_7 ist, lasse ich dahin gestellt seyn.

Man kann diese Säure als gepaarte Säure ansehen, in ihr sind 3 At. Cyansäure mit 2 At. Kohlensäure und Wasser verbunden. Das ganze Verhalten derselben in der Hitze, ihre äufserst leichte Zerlegbarkeit in diese beiden Säuren, das Detoniren der Salze, ihre grofse Beständigkeit gegen starke Mineralsäure, alles spricht für diese Annahme.

Ich sehe selbst wohl ein, dafs die zuletzt beschriebenen neuen Zersetzungsproducte der Harnsäure, bis jetzt nur als Skizzen, als Entwürfe zu neuen Arbeiten zu betrachten sind, deren Ausführung einer späteren Zeit überlassen bleiben mufs. Dafs dieses jetzt nicht geschehen ist, hat einerseits seinen Grund in der aufserordentlich kleinen Menge, welche mir von den einzelnen Körpern zu Gebote stand, mit der ich jedoch so weit zu reichen gesucht habe, wie möglich; andererseits aber in der langen Zeit, welche ich auf diese Untersuchung schon verwendet habe. Die Harnsäure ist in der Menge der daraus hervor-

Digitized by Google

gehenden Verbindungen fast unerschöpflich; es vergeht fast kein Tag an welchem man nicht mit neuen interessanten Körpern bekannt wird, und wie schon im Eingang erwähnt, werden die Zersetzungsproducte der Harnsäure, in ihrer fast unübersehbaren Mannichfaltigkeit, stets zu neuen Forschungen für den Chemiker Veranlassung geben.

Ueber eine neue Methode, den Harnstoff quantitativ zu bestimmen*);

von Dr. med. *Fr. Ragsky*,

suppl. Professor der Chemie an der k. k. Josephs-Akademie zu Wien.

Unter den Bestandtheilen des Harns bietet der Harnstoff durch sein Verhältnifs zum thierischen Haushalte für die Chemiker und Aerzte das meiste Interesse. Sein Auftreten im Blute nach der Exstirpation der Nieren, sein Vorkommen im Serum der Diabetiker, der Cholerakranken und der an Brightischer Krankheit Leidenden, so wie sein gänzlicher oder theilweiser Mangel im Harne dieser Kranken, seine Auffindung in der Amniosflüssigkeit, in hydropischen Flüssigkeiten, sowie in den ausgebrochenen Contentis, seine vermehrte oder verminderte Menge im Harn bei verschiedener Nahrung oder verschiedenen Krankheiten, machten schon lange eine sichere qualitative Auffindung

---

*) Diese Arbeit wurde von Hrn. Dr. Ragsky im Winter $18^{44}/_{45}$ in dem hiesigen Laboratorium begonnen und im April 1845 beendigt.
J. L.

und genaue quantitative Bestimmung höchst wünschenswerth. Was die Erkennung des Harnstoffs in geringer Menge betrifft, so eignet sich dazu, wie bekannt, das Mikroscop vorzüglich; durch die charakteristischen Krystallformen, die der frisch angeschossene, salpetersaure Harnstoff in der Mutterlauge darbietet, ist derselbe leicht zu erkennen. Ich will nur hier auf einen Umstand aufmerksam machen, der mir für die Auffindung desselben wichtig scheint. Salpetersaurer Harnstoff schiefst nämlich aus Wasser oder Weingeist selten so regelmäfsig an, dafs man mit Bestimmtheit seine charakteristische Krystallform erkennen könnte. Nach mehreren Versuchen fand ich, dafs eine mäfsig concentrirte reine Salpetersäure zu diesem Zwecke das beste Lösungsmittel sey. Hat man den vermeintlichen Harnstoff aus der zu untersuchenden Substanz durch Alkohol auf die bekannte Weise möglichst abgeschieden und im Wasserbade eingedampft, so löst man davon Etwas in ungefähr drei Tropfen lauwarmer Salpetersäure auf einem Uhrglase und überläfst es einige Augenblicke der Abkühlung, so krystallisirt der Harnstoff sehr regelmäfsig, wodurch derselbe unter dem Mikroscope bei einer etwa 200maligen Linearvergröfserung leicht zu erkennen ist. Dabei ist zu bemerken, dafs immer so viel Salpetersäure vorhanden seyn mufs, damit eine Mutterlauge davon nach dem Abkühlen zurückbleibe, worin die Krystalle schwimmen, weil sonst bei gänzlicher Eintrocknung Letztere nicht gut erkennbar sind. Die einzelnen ausgebildeten Krystalle bilden sehr dünne rhombische Tafeln, deren spitzige Winkel durch eine kleine Fläche ersetzt sind. Aufserdem erscheinen mehrere Gruppen Dachziegelartig geschichtet aus jenen Tafeln. Die Krystalle charakterisiren sich noch dadurch, dafs sie beim Zusatze von rauchender Salpetersäure unter Aufbrausen verschwinden.

Um den Harnstoff quantitativ zu bestimmen, hat man, wie bekannt, zwei Methoden. Entweder wird der Harnstoff mit den

bekannten Cautelen *) als salpetersaure Verbindung abgeschieden und daraus berechnet, oder es wird der mittelst Oxalsäure abgeschiedene Harnstoff durch kohlensauren Kalk zersetzt und als reiner Harnstoff gewogen.

Beide Bestimmungen haben den Uebelstand, dafs die Verbindungen merklich löslich sind, daher einerseits nicht aller Harnstoff abgeschieden werden kann, und andererseits, dafs die Verbindungen nicht gewaschen werden können, also aufser dem Harnstoffe noch extractive Materien enthalten.

Da man sonst keine unlösliche Verbindung von Harnstoff kennt, die sich zur Bestimmung eignen würde, so versuchte ich dazu seine Zersetzungsproducte zu benützen. Concentrirte Schwefelsäure wurde nach einigen anderweitigen Versuchen mit Chlor und salpetriger Säure zur Zersetzung des Harnstoffs am passendsten gefunden. Wird nämlich Harnstoff mit 3 — 4 Theilen concentrirter reiner Schwefelsäure erhitzt, so beginnt bei 195° C. die Zersetzung, bei 200° ist die Gasentwickelung sehr lebhaft, es nimmt dabei 1 At. Harnstoff 2 At. Wasser auf, 2 At. Kohlensäure entweichen und 2 At. Ammoniak bleiben, an die Schwefelsäure gebunden, zurück.

$$C_2\ N_2\ H_4\ O_2 + 2\ SO_3\ HO = 2\ (NH_3\ SO_3\ HO) + 2\ CO_2.$$

Um keinen Verlust an Ammoniak zu erleiden, ist es nothwendig, dafs man die Zersetzung in einem Kölbchen, welches sich in einer Sandkapelle befindet, vornimmt, und dafs man die Temperatur so regulirt, dafs sie nicht 300° übersteigt.

Gewogene Mengen von bei 100° getrocknetem und reinem Harnstoff, wurden auf die angegebene Weise mit Schwefelsäure zersetzt; das erhaltene Ammoniak wurde mit Platinchlorid, mit

*) Lehmann in Berzelius' Jahresbericht XXIII S. 631.

Digitized by Google

derselben Vorsicht, wie bei der Stickstoffbestimmung, bestimmt. Wie annähernd man aus der Menge des erhaltenen Platinsalmiaks die Menge des zum Versuche verwendeten Harnstoffs berechnen kann, lehren folgende drei Versuche:

I. 0,2612 Grm. Harnstoff gaben 1,9323 Grm. Platinsalmiak; diesem entspricht 0,2598 Grm. Harnstoff.

II. 0,3139 Grm. Harnstoff gaben 2,3175 Grm. Platinsalmiak; diesem entspricht 0,3116 Grm. Harnstoff.

III. 0,2761 Grm. Harnstoff gaben 2,0400 Grm. Platinsalmiak; diesem entspricht 0,2743 Grm. Harnstoff.

Um mich zu überzeugen, ob die Gegenwart einer fremden Materie die Genauigkeit nicht beeinträchtigt, wurden gewogene Proben von Harnstoff mit Zucker, mit verhältnifsmäfsig mehr Schwefelsäure verkohlt, die verkohlte Masse mit Wasser vollkommen ausgezogen, die Flüssigkeit abgedämpft und mit Alkohol und Platinchlorid gefällt. Die erhaltenen Proben von Platinsalmiak entsprachen in demselben Verhältnisse der verwendeten Harnstoffmenge, wie oben.

Nachdem ich mich durch Versuche überzeugt hatte, dafs man aus der Menge des erhaltenen Platinsalmiaks die Harnstoffmenge sehr annähernd berechnen kann, dafs die Gegenwart von einer stickstofffreien Materie die Bestimmung nicht hindert, hatte ich noch, um die Methode für die Bestimmung des Harnstoffs im Harn brauchbar zu machen, zu untersuchen, ob die sogenannten Extractivstoffe des Harns, mit Schwefelsäure verkohlt, Ammoniak geben oder nicht.

Zu dem Zwecke wurden 120 Grm. frischen gesunden Morgenharns nach Abscheidung der Harnsäure mittelst etwas Salzsäure, mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die erhaltene goldgelbe, saure urinöse Flüssigkeit wurde zur Syrupsdicke abgedämpft und mit Schwefelsäure auf die oben angegebene Art verkohlt. Die verkohlte Masse wurde mit Wasser

ausgezogen, abgedampft, und gab mit Platinchlorid und Alkohol versetzt, keine Reaction auf Ammoniak. Nachdem dargethan wurde, dafs die normalen Extractivstoffe auf die Bestimmung des Harnstoffs keinen Einflufs ausüben, nahm ich einige quantitative Bestimmungen des Harnstoffs im Harn vor, theils um sie miteinander, theils mit den Ergebnissen nach der älteren Methode zu vergleichen. Nach mehreren Versuchen stellte sich heraus, dafs man auf 7 Grm. Harn ungefähr das halbe Gewicht concentrirter Schwefelsäure nehmen müsse. Nimmt man weniger Schwefelsäure, wie ich es anfangs versuchte, so wird die verkohlte Masse leicht trocken und man erleidet einen Verlust an Ammoniak. Der mit Schwefelsäure versetzte Harn wird im mäfsigen Kochen erhalten; es entweicht viel Wasser, die Flüssigkeit wird schwarz, die Temperatur steigt immer höher, bis bei 200° C. ein kleinblasiges Aufbrausen erfolgt, dessen Aufhören die beendigte Zersetzung des Harnstoffs anzeigt. Das schwarze Gemenge mit Wasser vollkommen ausgezogen und abfiltrirt, liefert eine helle, weingelbe Flüssigkeit, die im Wasserbade verdampft, das Ammoniaksalz zur Bestimmung liefert.

Da der Harn Kalisalze, sowie Ammoniaksalze enthält, so müssen aus einer besonderen Probe Harns beide durch Platinchlorid gefällt und von dem Platinsalmiak, den man nach der Verkohlung mit Schwefelsäure erhalten hat, abgezogen werden. Zwei Proben (7 Grm.) desselben Harns, gaben nach dieser Methode behandelt, das erstemal 0,202 Grm. Harnstoff (2,88 pC.), das zweitemal 0,199 Grm. Harnstoff (2,84 pC.).

Aus demselben Harne wurde der Harnstoff mit Salpetersäure bestimmt:

14 Grm. Harn gaben 0,617 Grm. bei 100° getrockneten salpetersauren Harnstoffs; dieser entspricht nach Regnault 0,301 Grm. Harnstoff (2,15 pC.).

Die Extractivstoffe desselben Harnes, auf oben angegebene Art mit Schwefelsäure verkohlt, gaben kein Ammoniak.

Es erhellt aus dem Vorhergehenden, dafs die Methode, den Harnstoff als Ammoniak zu bestimmen, viel schärfer ist, als die Bestimmung desselben mit Salpetersäure. Es wird daher in vielen Fällen jene Methode der Letztoren vorgezogen werden können, mit der Vorsicht, dafs man jene Körper, welche auf die Bestimmung von Einflufs seyn könnten, als Harnsäure, Hippursäure, Eiweifs etc. früher abscheidet. In manchen Fällen, wo man den Einflufs einer fremden Materie, die sich nicht abscheiden läfst, zu fürchten hat, wird es vortheilhaft seyn, den Harnstoff mit Oxalsäure auf die bekannte Art möglichst abzuscheiden und ihn erst dann mit Schwefelsäure zu zersetzen.

Nur wäre noch zu wünschen, dafs man die Natur der im Harn häufiger, sowie der seltener vorkommenden Extractivstoffe besser kennen möchte, um in speciellen Fällen den Einflufs derselben auf die Bestimmung zu würdigen.

Da es eine Zeitersparnifs ist, bei vorkommenden Bestimmungen die dem Platinsalmiak correspondirende Menge Harnstoff nicht berechnen zu müssen, so habe ich, mit Zugrundelegung der beigefügten Atomzahlen *), die correspondirenden Werthe hier zusammengestellt:

1	Platinsalmiak	entspricht	0,134498	Harnstoff
2	»	»	0,268996	»
3	»	»	0,403494	»
4	»	»	0,537992	»
5	»	»	0,672490	»
6	»	»	0,806988	»
7	»	»	0,941486	»
8	»	»	1,075984	»
9	»	»	1,210482	»

Ich kann am Schlusse nicht unterlassen, meinen innigsten Dank dem Hrn. Prof. Liebig auszusprechen, in dessen Laboratorium ich diese Versuche gröfstentheils anstellte, und dessen gütigen Rathes ich mich dabei zu erfreuen hatte.

*) Cl = 443,210 (Marignac) C = 75, N = 175 H = 12,5. Pt = 1233,499.

Untersuchungen über das Salicin;
von *R. Piria*.

Bei dem gegenwärtigen Zustande der Chemie kann man die organischen Substanzen in zwei scharf getrennte Klassen theilen; die Einen, sehr beständig und meistentheils flüchtig, haben eine ganz einfache Zusammensetzung und gleichen den binären Verbindungen der anorganischen Chemie, während die andern feuerbeständig und von complexerer Zusammensetzung, durch Einwirkung von Reagentien, mit großer Leichtigkeit zersetzt werden und den Salzen, oder vielmehr Doppelsalzen, entsprechen. Unter diesen beiden Klassen von Körpern herrscht eine sehr wesentliche Verschiedenheit, bei der Einwirkung chemischer Agentien nämlich, worauf ich die Aufmerksamkeit der Chemiker lenken möchte.

Die zur ersten Abtheilung gehörenden Körper geben bei der Zersetzung, unter allen Umständen, einfache Producte, welche in innigem Zusammenhange stehen mit dem Körper, aus welchem sie entstanden sind. Die Alkohole, Essig-, Benzoë- und Buttersäure, das Benzin und fast alle Kohlenwasserstoffe, das Glycerin, sind auffallende Beispiele davon.

Anders verhält es sich bei complexeren Verbindungen, die einfacher zusammengesetzte enthalten, denn diese liefern Zersetzungsproducte, welche denen durch Einwirkung der betreffenden Reagentien auf ihre näheren Bestandtheile entstehenden, gleich sind. Unterwirft man daher ein Fett der zerstörenden Einwirkung von Basen, Säuren, Oxydationsmitteln oder der Destillation, so erhält man zwei Reihen von Zersetzungsproducten; die eine aus der Fettsäure, die andere aus dem Glycerin entstehend. Die Formo-Benzoylsäure giebt bei ihrer Zer-

setzung in unzähligen Fällen die der Formylsäure und dem Benzoylwasserstoffe entsprechenden Producte. Kurz, alle einfach zusammengesetzten Körper liefern immer eine einzige Reihe entsprechender Producte, die complexer zusammengesetzten aber eine ihren nähern Bestandtheilen entsprechende verschiedene Reihe derselben.

Das Studium der Metamorphosen organischer Körper kann uns demnach vielen Aufschlufs über ihre Constitution geben, da diese Metamorphosen für die organische Chemie das sind, was die Reactionen für die unorganische.

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtete ich das Salicin schon längst als eine Verbindung zweier verschiedener Körper, welche unter dem Einflusse von chemischen Agentien die verschiedenen, so zahlreichen Zersetzungsproducte liefern. Man weifs in der That, dafs sich das Salicin bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in Kohlenstickstoff- und Oxalsäure, durch verdünnte Säuren in Saliretin und Zucker, durch schmelzendes Kali in Salicyl- und Oxalsäure, durch Chromsäure in Salicylwasserstoff, Kohlen- und Formylsäure verwandelt. Nun würde sich aber der Körper, welcher mit verdünnten Säuren Saliretin giebt, zu gleicher Zeit nicht auch in Zucker verwandeln. Ebenso giebt nicht ein und derselbe Körper bei der Behandlung mit schmelzendem Kali, zu gleicher Zeit Salicylsäure und Oxalsäure. Alles diefs deutet vielmehr darauf hin, dafs das Salicin aus zwei verschiedenen Körpern besteht, wovon der eine Oxalsäure, Zucker, Kohlen- und Formylsäure; der andere aber Kohlenstickstoffsäure, Saliretin und Salicylwasserstoff liefert.

Diese Ansichten bewogen mich, das Studium des Salicins wieder aufzunehmen, in der Hoffnung, seine wahre Zusammensetzung feststellen und die Entstehung und Bildungsweise der zahlreichen daraus hervorgehenden Zersetzungsproducte erklären zu können. Die erwähnten Thatsachen genügen, wie ich hoffe, diese Fragen auf eine genügende Weise zu erledigen.

Digitized by Google

Bei einer wiederholten Untersuchung der Metamorphose des Salicins in allen ihren Phasen, beobachtete ich bald, dafs das Saliretin nicht direct durch die Zersetzung des Salicins, sondern durch längere Einwirkung der freien Säure auf einen neuen, zuerst sich bildenden Körper entsteht. Erwärmt man nämlich eine wässerige, mit Salz- oder Salpetersäure versetzte Lösung von Salicin, anstatt zu kochen, nur soweit, bis sich die Flüssigkeit zu trüben anfängt und unterbricht dann die Operation, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kalke und Filtriren, Eisenoxydsalze intensiv blau färbt. Der gebildete neue Körper, welcher diese Reaction hervorbringt, löst sich in Aether und kann damit aus seiner wässerigen Lösung ausgezogen werden. Durch Verdampfen des Aethers erhält man alsdann den Körper in perlmutterglänzenden Krystallen. Ich gebe diesem Körper den Namen Saligenin, um an seinen Ursprung zu erinnern.

Zersetzung des Salicins durch Synaptase *).

Der vorhergehende Versuch zeigt auf evidente Weise, dafs freie Säuren das Salicin zuerst in Saligenin verwandeln, woraus dann bei längerer Einwirkung das Saliretin entsteht. Es ist aber diefs kein geeignetes Mittel zur Darstellung des Saligenins, da es unmöglich ist, zu verhindern, dafs der gröfste Theil des letztern in Saliretin verwandelt wird, ehe alles Salicin zersetzt ist.

Die Synaptase hingegen bietet ein bequemes und sicheres Mittel dar, um diese Zersetzung bewerkstelligen zu können, ohne eine Veränderung der Producte befürchten zu müssen. Zur Darstellung dieses merkwürdigen Körpers habe ich mich des folgenden Verfahrens bedient.

---

*) Eine vorläufige Notiz dieser Zersetzungsweise ist Bd. XLVIII S. 75 dieser Annalen gegeben. D. Red.

Man rührt 50 Theile feingepulvertes Salicin mit 200 Theilen destillirten Wassers zusammen und fügt dem Gemenge ungefähr 3 Theile nach der Vorschrift von Robiquet bereiteter Synaptase hinzu. Man bringt dann das Ganze in eine Flasche, schüttelt es um, setzt es in ein Wasserbad und erwärmt es darin bis zu einer Temperatur, welche 40° nicht übersteigen darf.

Das Salicin zersetzt sich nach Mafsgabe als es sich auflöst, und in zehn oder zwölf Stunden ist es vollständig in Saligenin und Traubenzucker verwandelt. Nach der gegebenen Vorschrift reicht das Wasser nicht hin, um alles Saligenin in Lösung zu halten, und es scheidet sich defshalb ein grofser Theil desselben in Gruppen von kleinen rhomboëdrischen Krystallen ab. Um auch noch den Rest zu erhalten, schüttelt man die von den Krystallen abgegossene Lösung mit dem gleichen Volum Aether, wiederholt diefs mehrmals und dampft dann die erhaltenen ätherischen Lösungen im Wasserbade ab. Der nach dem Abdampfen bleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer weifsen, blättrig krystallinischen, perlmutterglänzenden, dem Cholesterin ähnlichen Masse. Man trocknet das Product zwischen zusammengelegtem Fliefspapier, löst es in einer kleinen Menge siedenden Wassers und läfst es ein zweites, auch ein drittes Mal krystallisiren. Das Saligenin ist alsdann vollkommen rein.

Anstatt Synaptase könnte man auch eine Emulsion von süfsen Mandeln anwenden; die Zersetzung ist dann ganz dieselbe. Die erhaltenen Resultate waren aber in diesem Falle sehr ungenügend, da die fettes Mandelöl enthaltende ätherische Lösung nach dem Verdampfen ein unreines, mehr oder weniger gefärbtes Product hinterläfst. Andererseits erschwert das durch die Berührung mit Aether coagulirte Caseïn der Mandeln, die Abscheidung der ätherischen Lösung in hohem Grade. Wohl könnte man eine Emulsion anwenden, aus welcher man das Caseïn durch Essigsäure gefällt hat; die Operation läfst sich aber weit besser mit reiner Synaptase bewerkstelligen.

Erhitzt man die wässerige Lösung, nach Abscheidung des Saligenins, so wird die Synaptase coagulirt. Nach vorsichtigem Abdampfen der wässerigen Lösung bleibt ein dicker süfser Syrup zurück, aus welchem sich nach einigen Tagen von selbst undurchsichtige warzenförmige Krystalle abscheiden. In Berührung mit Hefe, fängt dieser Körper an zu gähren, und besitzt aufserdem alle Eigenschaften des reinsten Traubenzuckers.

Oft krystallisirt das Saligenin in perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln von besonderer Schönheit, welche sich fettartig anfühlen, oder auch in kleinen farblosen Rhomboëdern.

Oft krystallisirt es auch in weifsen undurchsichtigen, aus schillernden, aufserordentlich glänzenden Nädelchen bestehenden Massen. Beim Erkalten einer heifsgesättigten Lösung scheidet es sich immer in tafelförmigen Krystallen aus. Beim freiwilligen Verdunsten stellt es dagegen immer undurchsichtige Massen dar.

Das Saligenin löst sich bei 22° in 15 Theilen Wasser, in siedendem Wasser dagegen löst es sich fast in jedem Verhältnisse. Seine wässerige Lösung ist etwas dickflüssig und schäumt beim Umrühren wie eine Seifen- oder Albuminlösung. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich; letzterer entzieht es sogar seiner wässerigen Lösung. Verdünnte Säuren verwandeln das Saligenin in der Wärme in Saliretin, und zwar viel schneller als das Salicin unter denselben Umständen.

Um zu erfahren, ob sich bei der Verwandlung des Saligenins in Saliretin noch andere Producte bilden, verfuhr ich folgendermafsen. Nachdem ich ungefähr 6 Grm. in schwacher Salzsäure gelösten Saligenins in einem Wasserbade bis zum Siedpunkte des Wassers erhitzt und das entstandene Saliretin abgeschieden hatte, filtrirte ich die Flüssigkeit und erhitzte sie von Neuem. Als sich nach längerem Erhitzen die Flüssigkeit trübte, wurde sie zum zweiten Male filtrirt, dann wieder erhitzt u. s. f., bis sich bei weiterem Erhitzen keine Trübung mehr zeigte. Beim

Eindampfen hinterliefs sie jetzt einen zerfliefslichen, herben und sehr bittern, ungefähr 36 Milligr. betragenden Rückstand.

Nach Vorhergehendem ist nun kaum zu zweifeln, dafs dieser zerfliefsliche Körper keine nothwendige Folge der Reaction, sondern wahrscheinlich ein secundäres Product der Einwirkung der Säure auf das Saliretin ist, da seine Menge durchaus in keiner Beziehung zu jener des angewandten Saligenins steht.

Concentrirte Schwefelsäure ertheilt dem Saligenin eine intensiv rothe Farbe, ähnlich der, welche durch Einwirkung derselben Säure auf Salicin entsteht. Mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme behandelt, löst es sich unter Entwickelung einer grofsen Menge Stickoxyd- und Kohlensäuregases und Bildung von Kohlenstickstoffsäure. Durch verdünnte Salpetersäure erleidet es eine andere Veränderung; schon in der Kälte wird die Flüssigkeit dunkelroth unter Bildung kleiner, in der Flüssigkeit schwimmenden Tropfen einer harzartigen Materie. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich eine neue Quantität dieser Substanz aus, und die Lösung verbreitet dann bald darnach einen aromatischen und angenehmen Geruch nach Salicylwasserstoff. Nach dem Sättigen mit gepulvertem Marmor färbte sie Eisenchloridlösung dunkelviolett. Bei der Destillation gab diese neutrale Flüssigkeit ein gelbliches, milchartiges Destillat, dessen Geruch an den Salicylwasserstoff erinnerte. Nach dem Erkalten schied sich aus diesem Destillate ein in langen gelben Nadeln krystallisirender Körper aus, von welchem ich mir jedoch keine zur Untersuchung hinreichende Menge verschaffen konnte.

Im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt, verliert das Saligenin kein Wasser, wohl aber verflüchtigt sich ein kleiner Theil davon, denn man findet die Säure mit einem carmoisinrothen Häutchen bedeckt.

Bei dem Erhitzen schmilzt das Saligenin zu einer farblos durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer kry-

Digitized by Google

stallinischen Masse erstarrt. Taucht man in die geschmolzene Masse ein Thermometer, so bleibt das Quecksilber während der ganzen Dauer der Erstarrung constant bei 82°. Setzt man es längere Zeit einer Temperatur von 100° aus, so verflüchtigt sich ein kleiner Theil und setzt sich an der Wölbung der Retorte in sehr feinen weifsen, sehr glänzenden und schillernden Blättchen an. Weiter erhitzt, verändert es sich; es bildet sich Wasserdampf und Salicylwasserstoff. Letzteres verdankt ohne Zweifel der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Saligenin, seine Entstehung. Erhoht man die Temperatur auf 140 — 150°, indem man die Substanz in einem Oelbade erhitzt, so wird sie schmierig und erstarrt dann beim Erkalten nur sehr langsam; überhaupt verliert sie mit zunehmender Temperatur das Vermögen, beim Erkalten wieder fest zu werden, mehr und mehr. Bei längerer Einwirkung der Hitze verwandelt sie sich in eine durchsichtige, harzartige, bernsteingelbe Masse, welche alle Eigenschaften des Saliretins zeigt.

Kali verändert bei gewöhnlicher Temperatur das Saligenin auf keine bemerkbare Weise, scheint sich aber damit zu verbinden. Fügt man nämlich einer wässerigen Lösung des Saligenins einige Tropfen Kalilauge hinzu und behandelt das Gemische mit Aether, so läfst der Aether nach dem Abdampfen nicht den geringsten Rückstand; neutralisirt man aber das Alkali durch eine Säure, so kann man der Lösung durch Aether vieles Saligenin entziehen.

Kocht man eine mit Aetzkali versetzte wässerige Saligeninlösung einige Zeit lang, so verwandelt sich die organische Materie allmälig in ein Harz, welches durch Zusatz von Säure ausgeschieden wird. Erhitzt man Saligenin mit festem Aetzkali, so schmilzt das Gemenge und entfärbt sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas

Neutralisirt man den gelösten Rückstand mit Salzsäure, so entsteht ein Niederschlag von flockigen Krystallen, welche nach

Digitized by Google

mehrmaligem Umkrystallisiren alle Eigenschaften und Reactionen der Salicylsäure zeigen.

Ammoniak löst das Salicin in der Kälte, ohne es auf bemerkbare Weise zu verändern; überläfst man aber die Lösung bei Zutritt der Luft sich selbst, so färbt sie sich in einigen Stunden grün. Diese Färbung ist jedoch von geringer Dauer. Säuren zerstören sie im Augenblicke und bringen eine rosenrothe Farbe hervor, welche durch Alkalien wieder in grün umgewandelt wird. Kocht man die Lösung einige Augenblicke, so verschwindet die grüne Farbe, stellt sich aber beim Erkalten wieder ein.

Mehrere Oxydationsmittel verwandeln das Saligenin, unter Mitwirkung der Wärme, in Salicylwasserstoff; die Chromsäure, saures chromsaures Kali und Silberoxyd, besitzen diese Eigenschaft in hohem Grade. Quecksilberoxyd dagegen ist wirkungslos, und ein Gemenge von Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erzeugt nur Kohlen- und Ameisensäure, ohne eine Spur der Wasserstoffverbindung. Aus letzterem Umstande erklärt sich leicht, warum bei Behandlung des Salicins mit denselben Substanzen kein Salicylwasserstoff entsteht.

Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Saligenin nicht an der Luft; setzt man es aber mit Platinmohr gemischt, der Luft aus, so wandelt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff mit Schnelligkeit in Salicylwasserstoff um. Zerreibt man das Gemenge in einem Mörser, so entwickelt sich augenblicklich der charakteristische Geruch des Salicylwasserstoffs, und nach einiger Zeit ist alles Saligenin zersetzt. Diese Umwandlung erklärt sich ohne Schwierigkeit; die Formel des Saligenins C_{14} H_8 O_4 unterscheidet sich von der des Salicylwasserstoffs C_{14} H_6 O_4 nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Wasserstoff. Durch Hinwegnahme dieses Ueberschusses an Wasserstoff als Wasser, verwandelt daher der Sauerstoff der Luft das Saligenin in Salicylwasserstoff. Soweit im Klaren, blieb nun noch zu wissen übrig, ob der Salicylwasserstoff das einzige Product dieser Metamor-

phose sey, und ich stellte zu diesem Zwecke folgende Versuche an.

In eine graduirte, mit Sauerstoff angefüllte Röhre, brachte ich ein augenblicklich bereitetes Gemenge von Saligenin mit Platinschwarz. Nach der Einwirkung war das Gasvolum merklich vermindert; das rückständige Gas wurde von Kali durchaus nicht absorbirt, und es hatte folglich Sauerstoffabsorption ohne Kohlensäureentwickelung Statt gefunden.

Jetzt löste ich ungefähr 7 Grm. krystallisirtes Saligenin in Wasser und fügte zur Lösung saures chromsaures Kali und Schwefelsäure. Schon vom ersten Augenblicke verbreitete die Mischung einen angenehmen Geruch nach Salicylwasserstoff, unter Verdunklung der Farbe, welche sich nach einigen Tagen plötzlich in Grün umänderte. Der gröfste Theil der Säure wurde hierauf durch kohlensaures Kali gesättigt, so dafs die Flüssigkeit kaum mehr Lackmuspapier röthete, worauf das Ganze im Wasserbade zur Hälfte eingedampft wurde. Durch einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali wurde nun das Chromoxyd gefällt und das Filtrat in einem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde alsdann mit gewöhnlichem Weingeiste behandelt und damit öfters ausgewaschen. Die erhaltene Tinctur hinterliefs nun nach dem Abdampfen Spuren einer gelben Materie, welche alle Eigenschaften des Salicylkaliums hatte. Der in Alkohol unlösliche Salzrückstand bestand aus schwefelsaurem, chromsaurem und kohlensaurem Kali, nebst einer Spur Chromoxyd, und enthielt keine organische Materie.

Da nun das Saligenin durch Oxydationsmittel ohne Bildung von Kohlensäure oder anderer kohlenstoffhaltiger Materien, in Salicylwasserstoff verwandelt wird, so folgt daraus, dafs in dem Salicylwasserstoffe aller Kohlenstoff des Saligenins enthalten seyn und letzteres demnach 14 Aeq Kohlenstoff haben mufs. Hiernach bestände nun das Saligenin aus C_{14} H_8 O_4.

In der Folge wird man diese Formel des Saligenins durch andere Betrachtungen und die Formeln der davon abgeleiteten Körper bestätigt finden.

Die wässerige Lösung des Saligenins wird weder durch neutrale essigsaure oder salpetersaure Bleioxydlösung, noch durch Kupfer-, Kalk- und Barytsalze, Sublimat, Brechweinstein und salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Bleiessig erzeugt einen geringen weifsen Niederschlag, einer Verbindung von Saligenin mit Bleioxyd. Ich versuchte zwar mehrmals diese Verbindung zu analysiren, um das Atomgewicht des Saligenins zu bestimmen, allein die wechselnde Zusammensetzung dieser Verbindung vereitelte alle Bemühungen.

Eisenchlorid und Eisenoxydsalze überhaupt, bringen in der wässerigen Lösung eine starke indigblaue Färbung hervor, welche durch Säuren, Chlor und Erwärmung wieder zerstört wird. Durch Fällung einer alkoholischen oder ätherischen Lösung des Saligenins mit einer Lösung von Eisenchlorid in denselben Flüssigkeiten, hoffte ich die blaue Verbindung isoliren zu können. Alle meine Mühe war aber fruchtlos, denn ich bemerkte zu meinem Erstaunen, dafs sich in alkoholischen und ätherischen Lösungen die erwähnte Färbung nicht einstellt. Eisenoxydsalze geben daher nur in wässerigen Lösungen ein Reagens auf Saligenin ab.

Von Chlorgas wird das Saligenin mit grofser Leichtigkeit verändert. Unter Entwickelung von salzsaurem Gase entsteht eine gelbe harzartige, bald rothwerdende und endlich krystallinisch erstarrende Materie, welche durch längere Einwirkung des Chlors wieder flüssig und roth wird Brom wirkt wie Chlor und erzeugt analoge Producte.

Das Saligenin verbrennt nur sehr schwer, und ohne zu Ende der Operation einen Strom von Sauerstoffgas durch die Verbrennungsröhre gehen zu lassen, ist eine Elementaranalyse desselben fast unmöglich. Seine Verwandlung in Saliretin in der Hitze erklärt diefs hinreichend, da Saliretin fast so schwer ver-

Digitized by Google

brennbar ist, wie Steinkohle. Mit Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln bin ich doch zu Resultaten gelangt, welche mit der Rechnung gut übereinstimmen.

I. 0,3585 Grm. Saligenin gaben 0,216 Grm. Wasser und 0,800 Grm. Kohlensäure.

II. 0,2385 Grm. Saligenin gaben 0,1405 Grm. Wasser und 0,591 Grm. Kohlensäure.

III. 0,318 Grm. Saligenin gaben 0,1905 Grm. Wasser und 0,7845 Grm. Kohlensäure.

Hiernach enthalten 100 Theile Saligenin :

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	67,55	67,57	67,27	67,74
Wasserstoff	6,68	6,54	6,65	6,45
Sauerstoff	25,77	25,89	26,08	25,81.

Diese Resultate stimmen sehr gut mit der Formel $C_{14} H_8 O_4$, welche man schon zur Erklärung seiner Entstehung annehmen müfste, überein. Diese merkwürdige Formel ist identisch mit der von Pelletier und Deville für den durch Destillation des Guajacharzes erhaltenen Guajacylwasserstoff aufgestellten. Das Saligenin steht somit zu dem Guajacylwasserstoff in derselben Beziehung, wie das Benzoin zum Bittermandelöl. Es wäre von grofser Wichtigkeit, zu wissen, bis zu welchem Punkte diese beiden Körper mit den beiden andern Principien, wovon das eine fest, das andere flüssig ist, und welche in fast allen natürlichen ätherischen Oelen vorkommen, mit einander verglichen werden können.

In einer früheren Abhandlung *) habe ich gezeigt, dafs das Salicin durch Säuren in der Wärme in Traubenzucker und Sa-

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2 sér. T. LXIII p. 318. und diese Ann. Bd. XXX S. 178.

Digitized by Google

liretin verwandelt werde; aller Bemühungen ungeachtet, gelang es mir nicht, die wahre Zusammensetzung letzterer Substanz zu ermitteln, da der Analyse derselben zahlreiche Hindernisse entgegenstehen.

Nach der Beobachtung, dafs Saligenin durch Säuren sehr leicht in Saliretin verwandelt wird, versuchte ich von Neuem die Formel des Saliretins, von jener des Saligenins ausgehend, aus dem Wasserverluste, welche das letztere bei seiner Verwandlung in Saliretin erleidet, zu bestimmen. Bei einem solchen Versuche gaben 1,044 Grm. Saligenin bei der Behandlung mit Salzsäure 0,8835 Grm. zwischen 120 — 130° vollkommen getrockneten Saliretins.

Hiernach verliert das Saligenin bei seiner Umwandlung in Saliretin 15,39 pC. Wasser.

Ein Verlust von 1, 2 oder 3 Aeq. Wasser entspräche nun folgenden Procenten :

1 Aeq.	Wasser	7,26	pC.
2 »	»	14,52	»
3 »	»	21,78	»

Ungeachtet der kleinen Differenz, welche zwischen der gefundenen Zahl 15,39 und der berechneten 14,52 besteht, kann nicht bezweifelt werden, dafs das Saligenin bei seiner Verwandlung in Saliretin 2 Aeq. Wasser verliert. Die Differenz würde gänzlich verschwinden, könnte man die Bildung der obenerwähnten bittern, zerfliefslichen Substanz ganz verhindern.

Hiernach erhält man nun die Formel des Saliretins, wenn man von der des Saligenins 2 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasserstoff abzieht :

Saligenin	$C_{14}\ H_8\ O_4$
2 Aeq. Wasser	$H_2\ O_2$
= Saliretin	$C_{14}\ H_6\ O_2$.

Digitized by Google

Das Saliretin ist folglich isomer mit dem ätherischen Bittermandelöle und dem Benzoin.

Meine früheren Analysen des Saliretins stimmen mit dieser Formel nicht überein; wahrscheinlich war die Substanz nicht wasserfrei, denn sie war undurchsichtig. Neuere Versuche überzeugten mich, dafs man das Saliretin nur durch längeres Erhitzen in einem trocknen Luftstrom, bei ungefähr 130°, vollkommen trocknen kann, und dafs das Gewicht der Materie erst dann constant bleibt, wenn sie vollkommen durchsichtig geworden ist.

Leitet man in eine concentrirte Saligeninlösung Chlorgas, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich, unter Ausscheidung einer flüssigen harzartigen Materie, welche zuerst gelb ist, später aber eine rothe Farbe annimmt. Gut ist es, die Flüssigkeit in ein mit eingeriebenem Stöpsel versehenes Glas zu bringen und hierin bei dem Durchleiten von Chlor zur Beförderung der Reaction öfters umzuschütteln. Die Lösung wird mehr und mehr salzsäurehaltig, ihre Temperatur steigt um einige Grade; endlich erscheint ein weifser, krystallinischer, voluminöser Niederschlag, und zu gleicher Zeit verwandelt sich der erwähnte harzartige Körper in eine orangegelbe, krystallinische Masse. Das Hauptproduct hierbei ist der feste krystallinische Körper, welcher aber immer veränderliche Mengen einer röthlichen, ölartigen Materie, welche der ganzen Masse ihre Farbe mittheilt, beigemengt sind.

Der Reinigung dieses krystallinischen Körpers stehen fast unüberwindliche Hindernisse im Wege, wenigstens konnte ich den Zweck nur auf höchst unvollkommene Art erreichen. Ich hielt es für das Beste, das rohe Product wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure zu destilliren, wobei der gröfste Theil der ölartigen Materie, unter Entwickelung von Salz- und schwefliger Säure, zerstört wird. Der krystallinische Körper hingegen destil-

lirt unverändert über. Nach drei oder vier Destillationen über Schwefelsäure, ist das zuerst fast rothe Product kaum mehr gelblich gefärbt. Man schmilzt es hierauf in heifsem Wasser unter häufigem Umrühren, wobei das Wasser so oft erneut wird, als es noch roth gefärbt wird, läfst es dann wieder erstarren und destillirt es zwei- oder dreimal für sich.

Frisch bereitet, stellt diese Substanz eine krystallinische, durchscheinende, fast farblose Masse von unangenehmem und haftendem Geruche dar. In verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, sublimirt ein kleiner Theil und bedeckt die Wände des Gefäfses, sowie die Stücke der Substanz selbst, in Form von kleinen nadelförmigen Krystallen.

In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in siedendem Wasser nur sehr wenig löslich; löst sich dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen und in Kalilauge. Von Ammoniak wird sie ebenfalls mit gelber Farbe gelöst; beim freiwilligen Verdunsten hinterläfst diese Lösung gelbe Krystalle.

Bei 58° schmilzt sie zu einer durchsichtigen, dem Olivenöl ähnlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei 256° siedet sie und verflüchtigt sich, ohne dafs während der Destillation eine Temperaturerhöhung eintritt. Gegen Ende der Operation schwärzt sich die Substanz ein wenig und läfst nur eine unbedeutende Menge Kohle zurück. Ihr Dampf entzündet sich leicht und brennt mit grüngesäumter Flamme unter Verbreitung eines Geruches nach Salzsäure. An allen diesen Eigenschaften erkennt man, dafs die fragliche Substanz Chlorophenissäure ist. Die elementare Zusammensetzung der Substanz giebt genau die Formel der letztgenannten Säure:

$$HO + C_{12}\ H_3\ Cl_3\ O.$$

Die Analyse zweier verschiedener Proben der erwähnten Substanz, gab mir folgende Resultate:

Digitized by Google

Erste Probe :

0,2435 Grm. Substanz gaben 0,041 Grm. Wasser und 0,3195 Grm. Kohlensäure.

0,271 Grm. Substanz gaben 0,583 Grm. Chlorsilber.

Zweite Probe :

0,2595 Grm. Substanz gaben 0,0425 Grm. Wasser und 0,345 Grm. Kohlensäure.

0,298 Grm. Substanz gaben 0,6505 Grm. Chlorsilber.

Hiernach erhält man folgende procentische Zusammensetzung :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	35,78	36,04	36,50
Wasserstoff	1,87	1,82	1,52
Chlor	53,07	53,85	53,86
Sauerstoff	9,28	8,29	8,12.

Constitution des Salicins.

Die oben angeführten Versuche scheinen mir deutlich darzuthun, dafs die durch Entmischung des Salicins durch Synaptase gebildeten Körper darin präexistiren. Bei allen Zersetzungsproducten des Salicins sieht man immer Modificationen von Zucker und Saligenin auftreten, und hiernach kann man von der Zusammensetzung des Salicins keine einfachere Idee haben.

Unrichtig ist es, die Zersetzung des Salicins in Saligenin und Zucker mit jener des Amygdalins zu vergleichen. Beide Zersetzungen zeigen grofse Verschiedenheiten und haben nur darin Aehnlichkeit, dafs sie durch Synaptase bewirkt werden.

Aus dem Amygdalin entsteht bei Gegenwart von Synaptase, Zucker, ätherisches Bittermandelöl, Blausäure, Ameisensäure und Wasser; es ist aber kein Verhalten desselben bekannt, welches gestattete, diese Körper darin präexistirend anzunehmen. Möglich ist es, wie auch Dumas annimmt, dafs die erwähnten Producte das Endresultat der Zersetzung von complexer zusammengesetzten Substanzen ist, welche in dem Amygdalin präexistiren

Digitized by Google

und durch die Synaptase daraus abgeschieden werden, ohne dafs man ihr Vorhandenseyn bemerken kann.

Verhalte es sich mit der Constitution des Amygdalins wie es wolle, so wird man doch kaum bezweifeln können, dafs das Salicin eine Verbindung von Zucker mit Saligenin ist.

Da die zahlreichen Producte, welche durch Zersetzung des Salicins entstehen, mit jenen, welche Zucker und Saligenin für sich unter denselben Umständen geben, identisch sind, so mufs man auch die verschiedenartigen Metamorphosen des Salicins nach jenen der es constituirenden Körper, vorausbestimmen können.

Um diese Thatsache besser einsehen zu können, habe ich in folgender Tabelle die Zersetzungsproducte des Saligenins, Zuckers und Salicins vergleichungsweise zusammengestellt.

Die auf derselben horizontalen Linie stehenden Producte sind hier die durch Einwirkung desselben Körpers entstandenen.

Angewandte Zersetzungsmittel.	Producte aus Saligenin.	Producte aus Traubenzuck.	Producte aus Salicin.
Chromsäure	Salicylwasserstoff	Kohlen- und Ameisensäure	Salicylwasserstoff, Kohlen- und Ameisensäure
Schwefelsäure und Manganhyperoxyd	Kohlen- und Ameisensäure	Kohlen- und Ameisensäure	Kohlen- u. Ameisensäure
Concentrirte Salpetersäure	Kohlenstickstoffsäure	Oxalsäure	Kohlenstickstoffsäure und Oxalsäure
Schmelzendes Kali	Salicylsäure	Oxalsäure	Salicyl- und Oxalsäure
Verdünnte Säuren	Saliretin	Traubenzuck.	Saliretin und Traubenzucker
Concentrirte Schwefelsäure	Rutilin	Traubenzuck.	Rutilin u. Traubenzucker

Bei dem gegenwärtigen Zustande der Chemie kennen wir die wahre Constitution des gröfsten Theiles der organischen Körper noch nicht, woher es kommt, dafs uns ihre Entstehung dunkel und mehrere ihrer Metamorphosen unerklärlich sind.

Können wir nur einmal die empirischen Formeln durch rationelle ersetzen, so wird es uns leicht seyn, alle Metamorphosen

der organischen Substanzen voraus zu bestimmen, eben so wie man in der anorganischen Chemie alle Reactionen eines Salzes, dessen Base und Säure man kennt, vorhersagen kann. Die Formel des Salicins ergiebt sich als eine nothwendige Folge der Idee seiner Zusammensetzung. Es enthält:

Zucker	C_{12}	H_{10}	O_{10} *) und
Saligenin	C_{14}	H_{8}	O_{4}
Salicin	C_{26}	H_{18}	O_{14}

Berechne ich meine früheren Analysen nach dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffs, so erhalte ich Zahlen, welche mit den nach obiger Formel berechneten sehr genau übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	gefunden				berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	54,87	54,24	54,73	54,48	54,55
Wasserstoff	6,36	6,39	6,43	6,31	6,29
Sauerstoff	38,77	39,37	38,84	39,21	39,16.

Obgleich diese Analysen sehr gut stimmen, machte ich noch zwei andere, wobei zuletzt ein Strom Sauerstoff durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde. Das dazu verwandte Salicin hatte ich mit der gröfsten Sorgfalt gereinigt, und wollte nur den Kohlenstoff mit der gröfsten Schärfe bestimmen, ohne auf den Wasserstoff Rücksicht zu nehmen. Ich erhielt hiebei folgende Resultate:

*) Da ich die Zusammensetzung des Saligenins in seinen Verbindungen bis jetzt noch nicht kenne, so gebe ich hier dieser Substanz dieselbe Formel, welche ihr für sich bestehend zukommt, um jede grundlose Annahme zu vermeiden. Zieht man von der Formel des Salicins die Elemente des Saligenins ab, so bleibt C_{12} H_{10} O_{10}. Wenn ich letztere Formel für den Zucker hier annehme, so geschieht es blofs um der Gleichung zu genügen, und ohne über den Wassergehalt dieser Substanz in dem Salicin und anderen Körpern, welche ich noch beschreiben will, entscheiden zu wollen.

Digitized

I.	0,353 Grm	Salicin	gaben	0,705 Grm.	Kohlensäure.		
II.	0,350	»	»	» 0,697	»	»	

	I.	II.
also Kohlenstoff	54.46	54,55

Da die Analysen von **Erdmann** und **Marchand**, **Mulder**, **Liebig** dieselben Resultate gaben, so wäre es höchst überflüssig, darüber mehr zu sprechen.

Einwirkung des Chlors auf Salicin.

Setzt man krystallisirtes Salicin der Einwirkung des Chlorgases aus, so erhält man eine rothe harzartige Masse von der Consistenz des gewöhnlichen Terpentins, unter gleichzeitiger Entwickelung einer grofsen Menge salzsauren Gases.

Läfst man hingegen einen Strom Chlorgas durch einen Brei von 4 Theilen Wasser und 1 Theil feingepulvertem Salicin streichen, so löst sich die Substanz allmälig, die Flüssigkeit wird orangegelb und sauer von hierbei entstehender Salzsäure. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung, und es bildet sich ein krystallinischer, perlmutterglänzender Niederschlag, welcher sich schnell so stark vermehrt, dafs sich das Chlor nur mit grofser Schwierigkeit einen Weg durch diesen Brei bahnen kann. Der entstandene krystallinische Körper ist das erste Product der Einwirkung des Chlors auf das Salicin, welches ich künftig Chlorosalicin nennen werde.

Um diese Substanz rein zu erhalten, befreit man sie durch Auspressen in Leinwand von der sauren Flüssigkeit, wascht den Rückstand mit etwas destillirtem Wasser aus und trocknet ihn zwischen Fliefspapier. Um das rohe Product von etwas harzartiger Materie, welche die Krystallisation erschwert, zu befreien, schüttelt man es zwei- bis dreimal mit Aether und löst dann die Substanz in kochendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten in schönen weifsen seidenartigen Krystallen ausscheidet.

Man könnte das rohe Product auch auf eine wohlfeilere Weise, durch Auflösen in heifsem, mit etwas Ammoniak versetztem Wasser und Krystallisation, reinigen. Die Flüssigkeit färbt sich aber hierbei stark röthlichbraun, und die Substanz ist, wenigstens nach den ersten Krystallisationen, immer etwas gefärbt.

Das Chlorosalicin krystallisirt in langen, seidenartigen, sehr leichten Nadeln. In Wasser und Alkohol löst es sich, in Aether hingegen ist es unlöslich. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser, schmilzt dann zu einer farblos durchsichtigen Flüssigkeit, und zersetzt sich endlich unter Ausstofsung von salzsaurem Gas und Hinterlassung eines reichlichen Rückstandes von aufgeblähter Kohle. Im reinen Zustande schmeckt es bitter wie das Salicin und ist geruchlos. Synaptase zersetzt das Chlorosalicin mit grofser Schnelligkeit. Die Flüssigkeit bläut Eisenoxydsalze, und es zeigen sich überhaupt hierbei alle Erscheinungen, welche man immer vor der Umwandlung des Salicins in Zucker und Saligenin beobachtet. Traubenzucker und Chlorosaligenin sind die einzigen dabei entstehenden Producte. Um beide Körper zu trennen, befolgt man genau die bei der Zersetzung des Salicins gegebene Vorschrift.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorosalicin mit röthlicher Färbung auf. Verdünnte Säuren zersetzen es in der Wärme vollständig; es bildet sich eine gelbe harzartige Substanz, welche niederfällt, und Traubenzucker, welcher in Lösung bleibt. Um diesen abzuscheiden, schlägt man folgenden Weg ein.

Nachdem man das Chlorosalicin mit verdünnter Salzsäure behandelt hat, giefst man die Flüssigkeit von der harzartigen Materie ab, sättigt sie mit kohlensaurem Bleioxyde, filtrirt und verdampft das Filtrat in einem Wasserbade.

Den Rückstand behandelt man nun zur Trennung des Chlorbleis mit Alkohol, verdampft die erhaltene Tinktur zur Syrupconsistenz und überläfst den Rückstand, um zu krystallisiren,

Digitized by Google

sich selbst. Nach einigen Tagen hat er sich in eine weifse krystallinische Masse verwandelt, welche alle Eigenschaften des Traubenzuckers besitzt.

Die harzartige Materie, welche sich bei der Behandlung des Chlorosalicins mit Säuren bildet, verdankt der Einwirkung der letztern auf das Chlorosaligenin seine Entstehung. In der Folge wird man sehen, dafs letztere Substanz in freiem Zustande die Eigenschaft, durch Säuren in Harz verwandelt zu werden, in hohem Grade besitzt.

Dieselben Betrachtungen, wie bei dem Salicin, lassen sich auch über die Constitution des Chlorosalicins anstellen, wonach denn letzteres auf ähnliche Art zusammengesetzt und als eine Verbindung von Zucker und Chlorosaligenin betrachtet werden mufs. Das wasserleere Chlorosalicin mufs hiernach enthalten :

Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
Chlorosaligenin	$C_{14}\ H_{7}\ O_{4}\ Cl$
Chlorosalicin	$C_{26}\ H_{17}\ O_{14}\ Cl$

Die krystallisirte Substanz enthält aufserdem 4 Aeq Wasser, welche sie bei 100° verliert, denn 1,0545 Grm. Substanz verloren nach längerem Erhitzen in einem trocknen Luftstrom zwischen 100 und 110°, 0,107 Grm. oder 10,14 pC. Wasser. Nach der Formel : $C_{26}\ H_{17}\ O_{14}\ Cl + 4$ aq. sollte man 10,10 pC. erhalten. Dann gaben :

I. 0,5195 Grm. krystallisirtes Chlorosalicin 0,285 Grm. Wasser und 0,828 Grm. Kohlensäure.

II. 0,3155 Grm. krystallisirtes Chlorosalicin 0,176 Grm. Wasser und 0,505 Grm. Kohlensäure.

III. 0,9855 Grm. krystallisirtes Chlorosalicin 0,3975 Grm. Chlorsilber.

Auf 100 Theile berechnet also :

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet
Kohlenstoff	43,46	43,65	43,76
Wasserstoff	6,09	6,20	5,89
Sauerstoff	40,49	40,19	40,39
Chlor	9,96	9,96	9,96.

Bichlorosalicin.

Diese Substanz hat sehr viele Aehnlichkeit mit der vorhergehenden, sowohl was ihre Eigenschaften, als auch ihre Bereitungsart anbelangt. Von dem Salicin unterscheidet sie sich nur dadurch, dafs in ihr 2 Aeq. Wasserstoff des Salicins durch 2 Aeq. Chlor ersetzt sind; wefswegen ich ihr auch den Namen Bichlorosalicin gab.

Man erhält diesen Körper durch Behandeln des feingepulverten und in Wasser suspendirten Chlorosalicins, oder durch längeres Behandeln des Salicins selbst mit Chlor. Das rohe Product ist gelb und hat einen unangenehmen Geruch. Um es zu reinigen, behandelt man es zuerst mit Aether und löst es dann, um es krystallisirt zu erhalten, in siedendem Wasser auf.

Das Bichlorosalicin stellt lange, schneeweifse seidenartige Nadeln dar. Es ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, löst sich kaum in kaltem, wenig in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Auf 100° erhitzt, verliert es alles Krystallwasser, nämlich 2 Aequivalente. In höherer Temperatur schmilzt es zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich unter Ausstofsung brennbarer Dämpfe und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Bei der Destillation erhält man jene saure Flüssigkeit und ein schweres gefärbtes Oel. Die Flüssigkeit färbt Eisenoxydsalze violett und giebt, mit Aether behandelt, an diesen etwas Salicylchlorür ab. Das, wie ich bald zeigen werde, aus

Bichlorosaligenin und Zucker bestehende Bichlorosalicin giebt bei seiner Zersetzung die diesen Bestandtheilen entsprechenden Producte. Zieht man nämlich 1 Aeq. Salzsäure von der Formel des Bichlorosaligenins : C_{14} H_{6} Cl_{2} O_{4} ab, so erhält man in der That die Formel des Salicylchlorürs : C_{14} H_{5} O_{4} Cl. Dieser Umstand scheint anzudeuten, dafs man das Bichlorosaligenin durch trockne Destillation in Salicylchlorür und Salzsäure zerlegen könne. Die wässerige Lösung des Bichlorosalicins wird durch salpetersaures Silberoxyd, Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Baryt- und Kalksalze nicht verändert; sie verändert die Reagenspapiere nicht und färbt nicht das Eisenchlorid. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bichlorosalicin ohne Färbung auf. Verdünnte Säuren verwandeln es beim Erhitzen in ein röthliches Harz und Traubenzucker, welchen man auf die oben beschriebene Weise abscheiden kann.

Bringt man gepulvertes Bichlorosalicin in eine wässerige Lösung von Synaptase, so beobachtet man nach einiger Zeit dieselben Erscheinungen, wie bei dem Salicin und Chlorosalicin unter denselben Umständen. Das Bichlorosalicin zersetzt sich unter Bildung von Zucker und Bichlorosaligenin. Setzt man der Flüssigkeit etwas Eisenchlorid hinzu, so nimmt sie eine schöne dunkelblaue, der durch das Saligenin hervorgebrachten ähnliche Färbung an.

Die Bildung des Bichlorosaligenins ist in letzterem Falle sehr beschränkt, und hört wahrscheinlich auf, sobald die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Da nun diese Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser fast unlöslich ist, so können sich auf diese Weise nur äufserst geringe Mengen derselben bilden.

Die Lösungen der Alkalien verändern das Bichlorosalicin nicht, vermehren aber dessen Löslichkeit sehr. Neutralisirt man das Alkali durch eine Säure, so scheidet sich die Substanz krystallinisch aus.

Das wasserfreie Bichlorosalicin besteht aus :

Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ und
Bichlorosaligenin	$C_{14}\ H_{6}\ O_{4}\ Cl_{2}$
Bichlorosalicin	$C_{26}\ H_{16}\ O_{14}\ Cl_{2}$ und

im krystallisirten Zustande aus :

$$C_{26}\ H_{16}\ O_{14}\ Cl_2 + 2\ aq.$$

Die Resultate der Analyse stimmen sehr gut mit der Berechnung.

I. 0,303 Grm. Substanz gaben 0,139 Grm. Wasser und 0,463 Grm. Kohlensäure.

II. 0,414 Grm. Substanz gaben 0,191 Grm. Wasser und 0,632 Grm. Kohlensäure.

III. 0,481 Grm. Substanz gaben 0,3695 Grm. Chlorsilber.

Hiernach enthält sie in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	41,67	41,63	41,93
Wasserstoff	5,09	5,12	4,84
Sauerstoff	34,29	34,30	34,41
Chlor	18,95	18,95	18,82.

Bei zwei verschiedenen Versuchen erhielt ich für das Wasser einmal 4,95 pC., das andere Mal 5,04, während die Rechnung 4,84 pC. giebt.

Auf das in Wasser suspendirte Bichlorosalicin übt Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens, keine Wirkung aus; erhitzt man aber das Gemenge, so löst sich das Bichlorosalicin zuerst auf, bei einem gewissen Zeitpunkte aber schlägt sich dann ein rother, harzartiger Körper nieder. Früher betrachtete ich diesen Körper als eine höhere Chlorstufe, später aber fand ich, dafs er ganz einfach durch Zersetzung des Bichlorosalicins unter dem Einflusse der bei der Reaction sich bildenden freien Salzsäure entsteht, denn man erhält wirklich einen, diesem Körper ganz ähnlichen, durch Erhitzen von Bichlorosalicin mit Salz- oder auch jeder andern Säure.

Digitized by

Perchlorosalicin.

Zur Darstellung dieses Körpers leitet man Chlor durch ein erhitztes Gemenge von Bichlorosalicin und Wasser mit der Vorsicht, das entstehende Product vor der zerstörenden Einwirkung der sich bildenden Salzsäure zu schützen. Zu diesem Zwecke löst man Bichlorosalicin in Wasser von ungefähr 80°, bringt dann Stücke Marmor in die Lösung und läfst nun einen Strom Chlorgas hindurchstreichen, während die Temperatur immer constant erhalten wird. Das Chlor wird absorbirt und die gebildete Salzsäure sogleich durch den Marmor neutralisirt, worauf sich unreines Perchlorosalicin als gelbes krystallinisches Pulver ausscheidet.

Um das erhaltene unreine Product zu reinigen, löst man es, nach zwei- bis dreimaligem Schütteln mit Aether, in schwachem Alkohol in der Hitze auf und läfst es krystallisiren. Das so gereinigte Perchlorosalicin stellt kleine, gelblich gefärbte Nadeln dar, welche durch öfteres Umkrystallisiren wahrscheinlich ganz weifs erhalten werden können. Das Perchlorosalicin ist in heifsem Wasser nur wenig, in kaltem fast unlöslich; schwacher Alkohol löst es am besten. Rein ist es geruchlos und bitterschmeckend.

Auf 100° erhitzt, verliert es 2 Aeq. Krystallwasser; bei höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich endlich.

Die Formel der getrockneten Substanz wird durch die Formel des Salicins, in welcher 3 Aeq. Chlor ersetzt sind, ausgedrückt. Hiernach kann man sie als eine Verbindung von Traubenzucker mit Perchlorosaligenin betrachten.

Aufserdem enthält das Perchlorosalicin 2 Aeq. Wasser, welche es bei 100° abgiebt. Seine Zusammensetzung wird daher durch folgende Formel ausgedrückt:

Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
Perchlorosaligenin	$C_{14}\ H_{5}\ O_{4}\ Cl_{3} + 2$ aq.
Krystallisirtes Perchlorosalicin	$C_{26}\ H_{15}\ O_{14}\ Cl_{3} + 2$ aq.

Hiermit stimmen die durch die Analyse gefundenen Resultate ganz überein:

I. 0,366 Grm. Substanz gaben 0,145 Grm. Wasser und 0,514 Grm. Kohlensäure.

II. 0,180 Grm. Substanz gaben 0,070 Grm. Wasser und 0,253 Grm. Kohlensäure.

III. 0,287 Grm. Substanz gaben 0,302 Grm. Chlorsilber.

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	38,29	38,00	38,29
Wasserstoff	4,40	4,32	4,17
Sauerstoff	31,31	31,68	31,41
Chlor	26,00	26,00	26,13

In einem trocknen Luftstrome bei 100° erhitzt, verlor das Perchlorosalicin 4,48 pC. Wasser. Für 2 Aequivalente berechnet, sollte man 4,42 pC. Wasser erhalten.

Nach Feststellung seiner elementaren Zusammensetzung suchte ich zu erfahren, ob es sich durch Synaptase ähnlich wie die vorhergehenden Verbindungen zersetzen lasse. Wurde Perchlorosalicin in eine Lösung von Synaptase gebracht, so bemerkte ich, dafs die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit Eisenchlorid die charakteristische Farbe dieser Zersetzungsproducte hervorbrachte. Es war unmöglich, diese Untersuchung weiter zu führen, da die Menge des freiwerdenden Perchlorosaligenins äufserst gering ist.

Bei meiner früheren Arbeit über das Salicin, erhielt ich durch Behandeln desselben mit Chlor ein unreines, krystallinisches Product, und habe es auch in meiner früheren Abhandlung *) als eine gelbe, perlmutterglänzende, aus mikroscopischen Krystallen bestehende Substanz von eigenthümlichem, widerwärtigem Geruche und pfefferartigem Geschmacke, beschrieben. Das

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2. sér. T. LXIX p. 323. und diese Ann. Bd. XXX S. 169.

rohe Bichlorosalicin besitzt in der That alle diese Eigenschaften und giebt nur dann schöne und ungefärbte Krystalle, wenn es durch Aether oder Ammoniak gereinigt worden. Die Differenz zwischen der rohen und der von der harzartigen Materie befreiten Substanz ist so grofs, dafs man wirklich glaubt, zwei ganz verschiedene Körper unter den Händen zu haben.

Meine früheren Resultate weichen sehr von der angegebenen Zusammensetzung der Chlorverbindungen des Salicins ab, und ich konnte damals wahrscheinlich Gemenge verschiedener Substanzen analysirt haben. Berechne ich aber die früheren Resultate nach dem neuen Atomgewichte des Kohlenstoffs, so erhalte ich eine sehr merkwürdige Formel, welche ein Zwischenglied zwischen Bichlorosalicin und Perchlorosalicin bezeichnet. Man kann folglich annehmen, dafs beide Körper sich zu gleichen Aequivalenten verbinden, um die fraglichen Verbindungen darzustellen. Man hätte alsdann :

Bichlorosalicin	C_{26} H_{16} Cl_2 O_{14}
Perchlorosalicin	C_{26} H_{15} Cl_3 O_{14}
Zwischenglied	C_{52} H_{31} Cl_5 O_{28}.

Im Mittel gaben die Analysen :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	42,08	41,91
Wasserstoff	4,31	4,16
Chlor	22,97	23,84
Sauerstoff	30,64	30,09.

Chlorosaligenin.

Man verschafft sich diesen Körper sehr leicht auf dieselbe Weise aus dem Chlorosalicin, wie man zur Darstellung das Saligenins aus dem Salicin verfährt. Krystallisirt man das Product aus heifsem Wasser, so erhält man das Chlorosaligenin in sehr schönen und vollkommen farblosen rhomboidalen Tafeln.

Dieser Körper hat eine solche Aehnlichkeit mit dem Saligenin, dafs man sie ihrem äufseren Ansehen nach nicht von einander unterscheiden kann. Sehr wahrscheinlich sind sie auch isomorph. Was das Saligenin betrifft, so löst es sich in Wasser, Alkohol und Aether, bläut Eisenoxydsalze und verwandelt sich durch den Einflufs von Säuren in Harz. Concentrirte Schwefelsäure aber wird von dem Chlorosaligenin sehr schön und intensiv grün gefärbt, während das Saligenin derselben Säure eine rothe Farbe ertheilt. Diefs ist die einzige Reaction, durch welche sich beide Körper unterscheiden, sie ist aber so charakteristisch, dafs sie keine Verwechslung beider zuläfst.

Das Chlorosaligenin ist Saligenin, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt ist. Seine Formel ist demnach :

$$C_{14}\ H_7\ Cl\ O_4.$$

Durch die Analyse erhielt ich folgende Resultate :

	I.	II.	
Chlorosaligenin	0,370	0,3815	0,402
Wasser	0,155	0,1595	—
Kohlensäure	0,7165	0,737	—
Chlorsilber	—	—	0,364

Diesem entspricht in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	52,81	52,68	53,16
Wasserstoff	4,64	4.64	4,43
Chlor	22,34	22,34	22,15
Sauerstoff	20,21	20,88	20,26.

Von dem Bichlorosaligenin erzeugt sich durch Einwirkung der Synaptase auf Bichlorosalicin so wenig, dafs ich mir keine zur Analyse hinreichende Menge verschaffen konnte. Die Zusammensetzung des Bichlorosalicins aber und die daraus ent-

Digitized by Google

stehenden Zersetzungsproducte lassen keinen Zweifel über die wahre Formel, welche:

$$C_{14}\ H_8\ Cl_2\ O_4$$

seyn mufs.

Es ist Saligenin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten sind.

Die oben erwähnten Schwierigkeiten treten bei dem Perchlorosaligenin in noch gröfserem Mafse auf, da das Perchlorosalicin, welches zu dessen Darstellung dient, in kaltem Wasser fast unlöslich ist und durch Synaptase nur äufserst schwierig zersetzt wird

Bis jetzt habe ich noch nicht versucht, beide Körper auf einem andern Wege darzustellen.

Von der Zusammensetzung des Perchlorosalicins ausgehend, kann man jene des Perchlorosaligenins durch die Formel:

$$C_{14}\ H_5\ Cl_3\ O_4$$

wiedergeben.

Alles diefs beweist genügend, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf Salicin, letzteres allmälig drei verschiedene Producte giebt, indem Wasserstoff durch Chlor vertreten wird. Diese Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor findet Statt, ohne dafs der Zucker Antheil an dieser Veränderung nimmt. Es scheint mir auch hinlänglich bewiesen, dafs die drei daraus entstehenden Producte eine dem Salicin ähnliche Zusammensetzung haben, und dafs das Chlorosaligenin, das Bichlorosaligenin und Perchlorosaligenin, obgleich bei denselben Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, in Bezug auf den Zucker dieselbe Rolle spielen, wie Salicin. Wirklich verhält sich Salicin und die daraus entstehende Chlorverbindung, bei analoger Zusammensetzung gegen Säuren und Synaptase, auf ganz gleiche Weise.

Andererseits haben das Saligenin und die daraus entstehenden Chlorverbindungen alle, die Eigenschaft, bei Berührung mit Säuren in Harze überzugehen. Sehr wahrscheinlich ist es, dafs

diese harzartigen, in ihren Eigenschaften so sehr ähnlichen Körper Verbindungen von demselben Typus sind, welche zu dem Saliretin in derselben Beziehung stehen, wie das Saligenin mit dem Chlorosaligenin, Bichlorosaligenin und Perchlorosaligenin. In diesem Falle würde man sie am passendsten durch Chlorosaliretin, Bichlorosaliretin und Perchlorosaliretin bezeichnen.

Zersetzungsproducte des Salicins durch Salpetersäure.

Erhitzt man Salicin mit concentrirter Salpetersäure, so stellt sich, wie bekannt, unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure eine stürmische Reaction ein, wobei sich das Salicin gänzlich in Kohlenstickstoff- und Oxalsäure verwandelt. Ehe aber das Salicin diese Grenze der Zersetzung erreicht, erleidet es eine Reihe aufeinander folgender, in ihren verschiedenen Phasen bemerkbarer und ihrer Natur nach erklärlicher Metamorphosen. Die dabei entstehenden Producte differiren je nach der Concentration der angewandten Säure und vorwaltenden Temperatur.

Löst man das Salicin in sehr schwacher Salpetersäure (von 15 — 20° Baumé) und überläfst die Lösung in einem offenen Gefäfse, bei gewöhnlicher Temperatur, einige Zeit sich selbst, so wird die Lösung gelb und es setzt sich nach einiger Zeit ein neuer krystallinischer Körper, welchen ich Helicin nenne, ab. Dieser Körper ist neutral und enthält keinen Stickstoff.

Behandelt man das Salicin mit Salpetersäure von 24° Baumé, so erhält man einen andern krystallinischen und stickstoffhaltigen Körper von saurer Reaction, welcher die gröfste Aehnlichkeit mit der Nitrosalicylsäure hat, und den ich vorläufig Anilotinsäure nenne.

Bei noch verschiedener Concentration der Säure und Veränderung der Temperatur erhält man noch andere sehr verschiedene Körper, unter andern Nitrosalicyl-, und zuletzt Kohlenstick-

Digitized by Google

stoffsäure. In einer anderen Abhandlung werde ich auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Helicin.

Wie schon bemerkt, ist dieser Körper das erste durch Behandeln des Salicins mit verdünnter Salpetersäure entstehende Product. Seine Eigenschaften im Allgemeinen, und besonders jene, sich unter einer Menge Umständen in Salicylwasserstoff und Traubenzucker zu verwandeln, genügen, um jede Verwechslung desselben mit andern bekannten organischen Körpern unmöglich zu machen.

Zur Darstellung desselben kann man folgende Methode befolgen. Man mischt einen Theil feingepulvertes Salicin mit 10 Theilen Salpetersäure von 20° Baumé, rührt die Mischung von Zeit zu Zeit um und überläfst sie in einem offenen Gefäfse sich selbst. Die Lösung erfolgt gewöhnlich erst nach 24 Stunden vollständig. Die entstandene Lösung ist gelb und verbreitet einen aromatischen Geruch nach Salicylwasserstoff. Fast zu gleicher Zeit beginnt das Helicin sich in Krystallen, deren Menge sich sehr schnell vermehrt, abzuscheiden. Nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Um die Krystalle von der Mutterlauge zu befreien, prefst man sie zwischen starker Leinwand und wascht sie dann mit etwas destillirtem Wasser aus. Man erhält hierbei im Mittel zwei Drittheile des Gewichts des Salicins an Helicin. Das so erhaltene Product ist fast immer durch Spuren von Anilotinsäure verunreinigt. Um es davon zu befreien, ist es hinreichend, die Krystalle mit Aether zu behandeln und den Rückstand behufs der Krystallisation in siedendem Wasser zu lösen. Reines Helicin darf, in Wasser gelöst, die Farbe des Eisenchlorids nicht verändern, enthält es aber nur die geringste Spur Anilotinsäure, so wird das Eisenchlorid davon blutroth gefärbt.

Während der Umwandlung des Salicins in Helicin findet keine bemerkbare Gasentwickelung statt. Die Mutterlauge besitzt einen angenehmen Geruch nach Salicylwasserstoff. Neutralisirt man die darin enthaltene freie Salpetersäure durch einige Stückchen Marmor und destillirt die Flüssigkeit, so erhält man ein Destillat, welches alle Eigenschaften einer wässerigen Lösung von Salicylwasserstoff besitzt.

Auf directem Wege habe ich mich überzeugt, dafs die Bildung des Salicylwasserstoffs unabhängig von der Umwandlung des Salicins in Helicin ist. Ohne Zweifel entsteht es durch secundäre Einwirkung der Salpetersäure auf das schon gebildete Helicin. Ich löste vollkommen reines Helicin in Salpetersäure von 20° Baumé und fand andern Tages, dafs die Lösung eine grofse Menge durch Zersetzung des Helicins entstandenen Salicylwasserstoff enthielt. Bei Anwendung einer Säure von 13° Beumé erhielt ich dasselbe Resultat.

Das Helicin ist ein indifferenter Körper, welcher sich nicht mit Basen verbindet und auf organische Farbstoffe nicht verändernd wirkt. Im reinen Zustande krystallisirt es in kleinen weifsen, sehr feinen und zu Bündeln vereinigten Nadeln, oder auch in geringen, strahlenförmigen Massen. Es ist geruchlos und schmeckt schwach, dem Salicin ähnlich, bitter.

Das Helicin ist in kaltem Wasser sehr löslich; bei + 8° erfordert es ungefähr 64 Theile Wasser zu seiner Lösung. In kochendem Wasser ist es dagegen sehr leicht löslich, und so zwar, dafs eine heifs gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. In gewöhnlichem Weingeiste ist es löslicher als in Wasser, aber ganz unlöslich in Aether.

Die wässerige Lösung verändert sich auch bei längerem Kochen nicht. Sie reagirt nicht auf Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd, auf das salpetersaure, neutrale und basisch essigsaure Bleioxyd, auf Quecksilber-, Calcium- und Bariumchlorid, auf Kupfer- und Zinksalze etc.

Auf 100° erhitzt, verliert das Helicin sein Krystallwasser. Bei ungefähr 175° schmilzt es zu einer durchsichtigen, in Farbe und Consistenz dem gewöhnlichen Olivenöle ähnlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt. Erhitzt man aber die geschmolzene Masse einige Zeit in einem Oelbade, so entwickeln sich mit Salicylwasserstoff gemischte Wasserdämpfe, wobei ihre Schmelzbarkeit mehr und mehr zunimmt. Nach längerer Einwirkung der Hitze verliert die Substanz das Vermögen zu krystallisiren und bleibt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, flüssig. Ueberläfst man sie in diesem Zustande sich selbst, so wird sie endlich fest und bildet eine Art gelbes und undurchsichtiges Harz.

In diesem Zustande zeigt sie keine Spur Krystallisationsvermögen.

Wasser und Alkohol lösen selbst in der Siedhitze nur Spuren davon auf. Mit Kalilösung erhitzt, verhält sie sich wie das krystallisirte Helicin und zerfällt in Zucker und Salicylwasserstoff. Mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich theilweise unter Entwickelung von Dämpfen von Salicylwasserstoff; der gröfste Theil aber löst sich und erscheint beim Erkalten der Lösung in krystallinischem Zustande und mit allen Eigenschaften des Helicins begabt. Der Destillation unterworfen, liefert sie viel Salicylwasserstoff und hinterläfst einen Rückstand von aufgeblähter, metallisch glänzender Kohle. Kali und Natron haben bei gewöhnlicher Temperatur keine andere Wirkung auf das Helicin, als dafs sie dessen Löslichkeit erhöhen. Erhitzt man aber das Gemenge, so färbt es sich gelb durch Salicylkalium; alles Helicin ist alsdann zersetzt. Fügt man zur Flüssigkeit eine Säure, so entfärbt sich jene augenblicklich unter Ausscheidung einer grofsen Menge von Salicylwasserstoff, welcher an seinem Geruche, seiner Reaction auf Eisenchlorid und andern Eigenschaften leicht erkannt werden kann. Baryt und Kalk verhalten sich wie Kali; Ammoniak und kohlensaure Alkalien wirken

minder energisch. Beim Zusammenbringen von Helicinkrystallen mit concentrirter Schwefelsäure, nehmen jene zuerst eine orangegelbe Farbe an und lösen sich dann auf. Die entstandene gelbe Lösung wird durch Wasser, unter Ausscheidung von Salicylwasserstoff, entfärbt. Starke Säuren, wie Schwefel- oder Salzsäure, zersetzen das Helicin, selbst in sehr verdünntem Zustande, in der Siedhitze in Zucker, welcher gelöst bleibt, und in Salicylwasserstoff, welcher sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyde, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Alkohol und verdampft die Tinctur von neuem, so erhält man vollkommen weifsen Traubenzucker. Oxal-, Citronen- und Weinsäure zersetzen das Helicin ebenfalls, ihre Wirkung ist aber nur schwach und unvollständig.

Durch Synaptase wird das Helicin sehr leicht zersetzt, denn im Augenblicke, in welchem man beide in Wasser auflöst, stellt sich auch schon der aromatische Geruch nach Salicylwasserstoff ein. Auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid wird die Flüssigkeit augenblicklich violett gefärbt. Destillirt man die Flüssigkeit, so erhält man im Destillate eine dem angewandten Helicin entsprechende Menge Salicylwasserstoff. Trennt man die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit von der coagulirten Synaptase und dampft sie im Wasserbade ein, so erhält man Traubenzucker als Rückstand. Es bilden sich bei diesem Processe, welcher eben so gut bei Zutritt, als bei Abschlufs der Luft, vor sich geht, keine andern Producte.

Auch durch Bierhefe wird das Helicin zersetzt. Es ist hierbei sehr wahrscheinlich, dafs sich die zersetzende Wirkung der Hefe auch auf den sich abscheidenden Zucker überträgt und eine wahre weinige Gährung einleitet. Man bemerkt wenigstens, dafs das Gemenge, nach mehrstündiger Berührung, Salicylwasserstoff gelöst enthält und beim Umrühren, unter Entwickelung eines Gases, aufbraust.

Die Zersetzung dieses Körpers durch Chlor und Brom werde ich später besonders beschreiben.

Nach Allem bis jetzt über die Bildungsweise des Helicins und die Natur seiner Zersetzungsproducte Gesagten, mufs man dasselbe als eine Verbindung von Zucker und Salicylwasserstoff ansehen. Uebrigens folgt diefs nothwendig aus der von uns für das Salicin angenommenen rationellen Formel. Einen andern unwiderleglichen Beweis hierfür liefern die Zersetzungen des Helicins durch die Salzbilder, worüber ich in Bälde berichten werde.

Läfst man ein energisches Oxydationsmittel auf Salicin einwirken, so wird das darin enthaltene Saligenin in Salicylwasserstoff, der Zucker aber in Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt. Ist aber dagegen das angewandte Oxydationsmittel wohl energisch genug, um das Saligenin in Salicylwasserstoff zu verwandeln, aber nicht vermögend, den Zucker anzugreifen, so verbindet sich der Salicylwasserstoff, anstatt zu entweichen, im Status nascens mit dem Zucker, zu Helicin. Diese Betrachtungen, welche als eine nothwendige Folge aus dem Ideengange, welchem ich in dieser Abhandlung folgte, entspringen, erklärt glücklicherweise alle Reactionen des Helicins.

Es besteht aus :

Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
Salicylwasserstoff	$C_{14}\ H_{6}\ O_{4}$
Helicin	$C_{26}\ H_{16}\ O_{14}$.

Das krystallisirte Helicin wird durch die Formel :

$$2\ C_{26}\ H_{16}\ O_{14} + 3\ aq. = C_{52}\ H_{35}\ O_{31}$$

ausgedrückt.

Die Elementaranalyse führt, wie man sogleich sehen kann, zu denselben Resultaten ;

Digitized by Google

	I.	II.	III
Helicin	0,358	0,236	0,2845
Wasser	0,1925	0,1305	0,155
Kohlensäure	0,687	0,4535	0,546.

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	52,33	52,40	52,34	52,44
Wasserstoff	5,95	6,09	6,04	5,88
Sauerstoff	41,72	41,51	41,62	41,68

Ich habe schon oben angeführt, dafs das Helicin beim Erhitzen auf 100° Wasser abgiebt.

Um nun zu wissen, ob dieser Wasserverlust mit der durch die Formel angezeigten Menge übereinstimmt, habe ich gewogene Quantitäten der Substanz in einem Strome trockner Luft getrocknet und den Gewichtsverlust bestimmt.

1,7375 Grm. Helicin verloren zwischen 100 und 113° 0,0775 Grm.

1,718 Grm. Helicin verloren 0,077 Grm. bei derselben Temperatur.

Hiernach enthält das Helicin 4,46 und 4,48 pC. Krystallwasser. Der Berechnung nach sollte man 4,54 pC. erhalten.

Helicoïdin.

Bei der Darstellung des Helicins nach der angegebenen Vorschrift, ist es mir mehrere Male vorgekommen, dafs ich bei Anwendung von stärker verdünnter Säure, um die Bildung der Anilotinsäure zu verhindern, anstatt Helicin einen ihm in vielen Beziehungen ähnlichen, durch gewisse Reactionen aber sich von ihm unterscheidenden Körper, erhalten habe.

Dieser Körper, welchen man Helicoïdin nennen kann, kann sehr leicht und in grofser Menge durch Auflösen von Salicin in Salpetersäure von 12° Baumé erhalten werden. Nach einigen Tagen findet man nadelförmige, denen des Helicins sehr ähnliche

Krystalle von Helicoidin. Um es zu reinigen, genügt, nach vollkommenem Abwaschen der Salpetersäure mit kaltem Wasser, ein einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser.

Durch Synaptase wird dieser Körper wie das Helicin zersetzt; aufser Zucker und Salicylwasserstoff entsteht aber hierbei Saligenin. Löst man daher Helicoïdin in einer Lösung von Synaptase auf und destillirt nach einigen Stunden, so erhält man ein sehr viel Salicylwasserstoff enthaltendes Destillat. Dampft man den in der Retorte gebliebenen Rückstand im Wasserbade ab, so bleibt Traubenzucker zurück, zwischen dessen Krystallen man jedoch kleine, glänzende Blättchen bemerkt. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt diesem Zucker eine carmoisinrothe Färbung. Aether endlich entzieht demselben eine ziemliche Menge Saligenin.

Kali wirkt auf dieselbe Weise, die Differenz in der Einwirkung des Alkalis auf den Zucker ausgenommen. Auch die Wirkung der Säuren ist von derselben Beschaffenheit; es entsteht Salicylwasserstoff, Zucker und Saliretin.

Diefs sind die einzigen Verschiedenheiten, welche man zwischen Helicoïdin und Helicin bemerkt. In allen übrigen Eigenschaften gleichen sich beide Körper so sehr, dafs ich nicht nöthig habe, das Helicoïdin weiter zu beschreiben.

Das Helicoïdin entsteht durch unvollständige Oxydation des Salicins, und kann als eine Verbindung von Zucker mit Saligenin und Salicylwasserstoff betrachtet werden; es enthält aufserdem noch, wie das Helicin, 3 Aeq. Wasser. Seine Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

2	Aeq.	Zucker	$C_{24}\ H_{20}\ O_{20}$
1	„	Salicylwasserstoff	$C_{14}\ H_{6}\ O_{4}$
1	„	Saligenin	$C_{14}\ H_{8}\ O_{4}$
1	„	wasserfr. Helicoïdin	$C_{52}\ H_{34}\ O_{28}$.

Die Formel der krystallisirten Substanz ist:

$$C_{52}\ H_{34}\ O_{28} + 3\ aq. = C_{52}\ H_{37}\ O_{31}.$$

Digitized by Google

Die Analyse gab mir folgende Resultate :

	I.	II.
Helicoïdin	0,214	0,328
Wasser	0,1215	0,1865
Kohlensäure	0,410	0,6305.

Hiernach sind in 100 Theilen :

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet
Kohlenstoff	52,21	52,42	52,26
Wasserstoff	6,30	6,31	6,19
Sauerstoff	41,61	41,27	41,55.

Diese Zahlen sind denen durch die Analyse des Helicins erhaltenen, besonders was den Kohlenstoff und Sauerstoff betrifft, aufserordentlich nahe, und ich hätte mich nicht für berechtigt gehalten, eine von der des Helicins verschiedene Formel anzunehmen, wenn diefs nicht durch die Beschaffenheit der Zersetzungsproducte nöthig geworden wäre. Ich selbst habe das Helicoïdin einige Zeit lang für ein zufälliges Gemenge von Helicin, mit etwas der Zersetzung entgangenem Salicin betrachtet, bald aber sah ich ein, dafs diese Ansicht mit den erwähnten Thatsachen nicht im Einklang stehe, denn die Alkalien, welche das Helicoïdin in Saligenin, Salicylwasserstoff und Zucker zerlegen, könnten keine totale Zersetzung bewirken, wenn das Saligenin darin als Salicin enthalten wäre, da letzteres, wie bekannt, durch Alkalien nicht zersetzt wird. Um mich hiervon direct zu überzeugen, behandelte ich ein künstliches Gemenge von Helicin und Salicin mit hinreichend concentrirter Kalilauge. Nach beendigter Operation fand ich in der Flüssigkeit die Zersetzungsproducte des Helicins. Das Salicin war unverändert geblieben, und es war mir unmöglich, die geringste Spur Saligenin zu entdecken.

Chlorohelicin.

Dieses eigenthümliche Product erhält man durch Schütteln eines Gemenges von Wasser und Helicin in einem mit Chlorgas angefüllten Gefäfse. Das Gas wird hierbei mit grofser Begierde unter Bildung von etwas Salzsäure absorbirt. Man wiederholt diese Operation so oft, bis das Chlorgas nicht mehr absorbirt wird. Das Helicin bläht sich hierbei auf und stellt eine durchsichtige, gallertartige Masse, unreines Chlorohelicin, dar.

Um das Product zu reinigen, drückt man es zwischen Leinwand stark aus, wascht den festen Rückstand mit destillirtem Wasser und löst ihn, behufs der Krystallisation, in siedendem Wasser auf. Die Lösung setzt beim Erkalten oft kleine weifse, den Krystallen des Helicins sehr ähnliche Nadeln ab, oft aber erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer amorphen, opalisirenden, gelatinösen Masse, welche viel Aehnlichkeit mit Stärkekleister hat. In diesen beiden Zuständen enthält nun das Chlorohelicin verschiedene Mengen Wasser. Es ist weifs, geruchlos, von bitterm Geschmacke, fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Mit Kalilösung erhitzt, zerlegt es sich. Die gebildete Lösung ist gelb und enthält veränderten Zucker und mit Kali verbundenes Salicylchlorür. Auf Zusatz einer Säure bildet sich ein weifser, flockiger Niederschlag von Salicylchlorür.

Durch verdünnte Säuren wird das Salicylchlorür bei der Siedhitze auf analoge Weise zerlegt. In diesem Falle verflüchtigt sich das Salicylchlorür mit den Wasserdämpfen und krystallisirt, wenn die Zersetzung in einer Retorte vorgenommen wird, in dem Halse derselben in langen Nadeln.

Zu Synaptase verhält es sich auf dieselbe Weise, es entsteht aber hierbei nur sehr wenig Salicylchlorür, weil letzteres in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Seine Gegenwart kann man an dem höchst charakteristischen Geruche, welchen die Flüssigkeit

annimmt und an der Reaction auf Eisenchlorür, erkennen. Um den Zucker zu finden, zersetzte ich das Chlorohelicin durch Salzsäure, und verfuhr auf die öfter angeführte Weise weiter.

Beim Erhitzen verliert das Chlorohelicin sein Krystallwasser und wird wasserfrei; dann zersetzt es sich unter Verbreitung von Dämpfen, unter welchen man Salicylchlorür erkennen kann.

Bei seiner Einwirkung auf Helicin verwandelt das Chlor den in ersterem enthaltenen Salicylwasserstoff, unter Bildung von Salzsäure, in Salicylchlorür, womit sich der Zucker zu Chlorohelicin verbindet.

Folglich mufs letzteres enthalten :

Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
Salicylchlorür	$C_{14}\ H_{5}\ O_{4}\ Cl$
Chlorohelicin	$C_{26}\ H_{15}\ O_{14}\ Cl.$

Die krystallisirte Substanz enthält aufserdem noch eine gewisse, bei 100° entweichende, und nach mehreren Versuchen 3 pC. betragende Menge Wasser. Um dieses Resultat mit der Berechnung in Einklang zu bringen, müfste man annehmen, dafs das krystallisirte Chlorohelicin eine Verbindung von 4 Aeq. wasserfreier Substanz mit 5 Aeq. Wasser sey, was mir sehr unwahrscheinlich ist. Nimmt man 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. wasserfreie Substanz an, so müfste der Verlust 2,76 pC. betragen, und letzteres scheint mir auch die wahre Zusammensetzung zu seyn, so dafs die Differenz von 0,24 pC. der zufälligen Gegenwart von etwas gelatinösem Chlorohelicin zugeschrieben werden mufs, denn letzteres enthält eine gröfsere Menge Wasser, als die krystallisirte Verbindung. Um hierüber bei der Analyse jeden Zweifel zu verbannen, trocknete ich die Substanz bei 120 bis 130° in einem Strome trockner Luft, und erhielt dann folgende Resultate :

0,267 Grm. Chlorohelicin gaben 0,175 Grm. Wasser und 0,480 Grm. Kohlensäure.

0,817 Grm. Chlorohelicin gaben 0,365 Grm. Chlorsilber.

Digitized

Es sind daher in 100 Theilen enthalten :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	49,02	49,06
Wasserstoff	4,90	4,72
Chlor	11,02	11,00
Sauerstoff	35,06	35,22

Leitet man Chlorgas durch eine weingeistige Lösung von Helicin, so schlägt sich nach einiger Zeit eine weifse körnige, der Stärke ähnliche Substanz nieder. Die Flüssigkeit erhitzt sich stark und enthält nach der Operation die Zersetzungsproducte des Alkohols durch Chlor. Nach dem Erkalten derselben setzt sich eine neue Quantität der erwähnten weifsen Substanz ab. Nachdem diese mit Alkohol und destillirtem Wasser gewaschen war, wurde sie der Elementaranalyse unterworfen. Die aus dem erhaltenen Resultate berechnete Zusammensetzung stimmt sehr gut mit jener des wasserfreien Chlorohelicins, und folglich mit der Formel :

$$C_{26}\ H_{15}\ O_{14}\ Cl$$

überein.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substanz	0,3075	0,343	0,349	0,6195	0,517
Wasser	0,1365	0,158	0,160	—	—
Kohlensäure	0,5495	0,615	0,6245	—	—
Chlorsilber	—	—	—	0,288	0,2405

In 100 Theilen also :

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	48,73	48,70	48,80	48,98
Wasserstoff	4,91	5,11	5,09	4,71
Sauerstoff	34,90	34,52	34,65	35,17
Chlor	11,46	11,47	11,46	11,14

In Wasser ist dieser Körper nicht, in siedendem Alkohol kaum löslich. Mit Säuren, Alkalien und Synaptase behandelt, entsteht weder Zucker noch Salicylchlorür, und unterscheidet sich

in allen seinen Eigenschaften so sehr von dem Chlorohelicin, dafs man ihn wohl als einen, mit demselben isomeren, aber nicht identischen Körper betrachten kann.

Bromohelicin.

Dieser Körper besitzt dieselben Eigenschaften wie der vorhergehende, und wird auch auf dieselbe Weise dargestellt; und ich habe nur noch hinzuzufügen, dafs derselbe nur ein einziges Hydrat bildet, welches nur im gelatinösen Zustande vorkommt. Getrocknet, stellt er ein schmutzigweifses, amorphes Pulver dar. Er besteht aus den Elementen des Zuckers und Bromsalicyls, wozu noch 2 Aeq. Wasser kommen, welche er bei 100° verliert. Seine Formel ist:

$$C_{26}\ H_{15}\ Br\ O_{14} + 2\ aq.$$

In diesem Zustande der Analyse unterworfen, wurden folgende Resultate erhalten:

0,391 Grm. Bromohelicin gaben 0,161 Grm. Wasser und 0,579 Grm. Kohlensäure.

1,2055 Grm. Bromohelicin gaben 0,5945 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen sind daher:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	41,12	41.13
Wasserstoff	4,57	4,48
Brom	20,71	20,64
Sauerstoff	33,60	33,75.

Schlufsfolgerungen.

So zahlreich die Thatsachen sind, welche sich an die Geschichte des Salicins anknüpfen, so stehen sie dennoch in solch' inniger Beziehung zu einander, dafs man das Resultat in wenigen Worten wiedergeben kann.

I. Das Salicin ist eine natürliche Verbindung von Traubenzucker und Saligenin.

Digitized by Google

I. Klasse. Begreift das Saligenin und die Zersetzungsproducte desselben Typus.	Saligenin	$C_{14}\ H_8\ O_4$
	Chlorosaligenin	$C_{14}\ H_7\ Cl\ O_4$
	Bichlorosaligenin	$C_{14}\ H_6\ Cl_2\ O_4$
	Perchlorosaligenin	$C_{14}\ H_5\ Cl_3\ O_4$
II. Klasse. Enthält die Verbindungen des Traubenzuckers mit den Körpern der vorhergehenden Klasse.	Saligenin	$C_{14}\ H_8\ O_4$
	Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
	Salicin	$C_{26}\ H_{18}\ O_{14}$
	Chlorosaligenin	$C_{14}\ H_7\ Cl\ O_4$
	Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
	Chlorosalicin	$C_{26}\ H_{17}\ Cl\ O_{14}$
	Bichlorosaligenin	$C_{14}\ H_6\ Cl_2\ O_4$
	Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
	Bichlorosalicin	$C_{26}\ H_{16}\ Cl_2\ O_{14}$
	Perchlorosaligenin	$C_{14}\ H_5\ Cl_3\ O_4$
	Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
	Perchlorosalicin	$C_{26}\ H_{15}\ Cl_3\ O_{14}$
III. Klasse. Enthält den Salicylwasserstoff und seine Zersetzungsproducte.	Salicylwasserstoff	$C_{14}\ H_6\ O_4$
	Salicylchlorür	$C_{14}\ (H_5\ Cl)\ O_4$
	» bromür	$C_{14}\ (H_5\ Br)\ O_4$
	Salicylsäure	$C_{14}\ (H_5\ O)\ O_4$
	Salicylmetalle	$C_{14}\ (H_5\ M)\ O_4$
	Nitrosalicid	$C_{14}\ H_5\ N\ O_8$
	Salicylimid	$C_{42}\ H_{18}\ N_2\ O_6$
	Chlorosamid	$C_{42}\ (H_{15}\ Cl_3)\ N_2\ O_6$
	Bromosamid	$C_{42}\ (H_{15}\ Br_3)\ N_2\ O_6$
	Salicylamid	$C_{14}\ H_7\ N\ O_4$.
IV. Klasse. Begreift die Verbindungen des Zuckers mit gewissen Verbindungen der vorhergehenden Klasse.	Salicylwasserstoff	$C_{14}\ H_6\ O_4$
	Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
	Helicin	$C_{26}\ H_{16}\ O_{14}$
	Salicylchlorür	$C_{14}\ H_5\ Cl\ O_4$
	Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
	Chlorohelicin	$C_{26}\ H_{15}\ Cl\ O_{14}$
	Salicylbromür	$C_{14}\ H_5\ Br\ O_4$
	Zucker	$C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$
	Bromohelicin	$C_{26}\ H_{15}\ Br\ O_{14}$.

Die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Salicin entstehenden stickstoffhaltigen Säuren, werde ich in einer demnächst folgenden Abhandlung beschreiben.

Digitized

Versuch zu einer Nutritionsscala unserer Nahrungsmittel aus beiden organischen Reichen, hergeleitet aus ihrem Stickstoffgehalt;

von Dr. *Jul. Schlossberger* und *Alex. Kemp*,
Assistenten an dem Universitätslaboratorium zu Edinburgh.

Eine der fruchtbarsten Ideen, die die Physiologie den neuesten chemischen Bestrebungen verdankt, ist die Unterscheidung zwischen den *Reproductions*- oder eigentlichen Nährmitteln, und den sogenannten *Respirations*mitteln. Mag man diese Gruppirung von Seite der Physiologie auch nicht vollkommen in der Ausdehnung und allgemeinen Gültigkeit anerkennen, wie sie Liebig aufgestellt, so ist doch, glauben wir, darüber kein Widerspruch, dafs dieser Eintheilung ein wahrhaft ordnender und höchst klarer Gedanke zu Grunde liegt, an Gedanken welcher Art unsere Diätetik gerade keinen Ueberflufs hat: und kühn darf behauptet werden, dafs keine andere Gruppirung der früher unter dem vagen Namen »Alimente« zusammengefafsten Materie eine in gleichem Mafse wesentliche Differenz in der chemischen Zusammensetzung und physiologischen Wirkung, also in der innersten Natur und Bedeutung dieser Stoffe, aufgefafst und ebenso klar vor das geistige Auge gestellt habe, als eben die genannte Distinction, die auch identisch ist mit derjenigen zwischen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Nahrungsstoffen.

Um einen Begriff zu geben von der Verwirrung, die vor dieser Unterscheidung gerade in den Elementarsätzen der Diätetik, so in der Lehre von dem Nährvermögen unserer Speisen, herrschte, glauben wir, kein auffallenderes Beispiel anführen zu können,

als die Idee von Prout *) (dieses gerade im Abschnitte von der Nutritionslehre klassischen Schriftstellers), dafs nämlich die Nährkraft der Alimente in geradem Verhältnisse stehe zu ihrem Gehalte an Kohlenstoff. Nun ist aber bis auf den heutigen Tag keine einzige Thatsache bekannt, die uns die Fähigkeit des Thierkörpers erwiese, aus stickstofffreien Substanzen etwa unter dem Einflusse von Ammoniak oder der Atmosphäre, stickstoffhaltige zu bilden. Im Gegentheil erweisen Erfahrung und Experiment die absolute Nothwendigkeit des Genusses stickstoffiger Nahrung zur Fortdauer des thierischen Lebens; auf der anderen Seite hat die Chemie jetzt in allen Geweben des Thierkörpers, sowie in allen seinen wesentlichen Flüssigkeit einen mehr oder weniger hohen, aber constanten Stickstoffgehalt nachgewiesen; der Kohlenstoffgehalt aber ist gerade in den nach unseren jetzigen Begriffen nahrhaftesten (weil stickstoffreichsten) Alimenten, nämlich den Proteïnkörpern, nur ein mittlerer, während gerade die von Prout für die nährendsten erklären (weil kohlenstoffreichsten) Materien, wie Fette und Oele, ganz aus der Liste der Reproductionsmittel (Blut- und Gewebe bildenden Substanzen) auszustreichen sind, aufser etwa soweit man dem Fette einen wohl nicht zu läugnenden Antheil an der Zellenbildung (Henle) zuschreiben mufs. Prout's Idee mag von den chemischen Physiologen einer Scala für die Respirationsmittel zu Grunde gelegt werden, wenn neben dem Kohlenstoff noch der Gehalt an verbrennbarem Wasserstoff in der Substanz mit in Rechnung gezogen wird.

Für diejenigen Materien aber unter unseren organischen Nahrungsmitteln, die im strengen Sinne zur *Bildung von Blut* und *Gewebe* verwendbar sind, und die wir Nährstoffe im engeren Sinne nennen, kann nach unserem gegenwärtigen Wissen der *Stickstoffgehalt* als ein den *Reichthum* an den zu den *ebenge-*

---

*) Mayo outlines of human physiology. Edit. sec. Lond. 1829 p. 206.

Digitized by Google

nannten Zwecken dienenden Stoffen ausdrückenden *Meter* betrachtet werden.

Es ist dieses auch schon, nur in beschränktem Grade, von einigen Chemikern und Physiologen geschehen; doch haben alle derartige Bemühungen, soweit uns bekannt ist, durchaus nur die vegetabilischen Alimente zum Gegenstand der Untersuchung gewählt, und es schien uns demzufolge von Wichtigkeit, nach *demselben Princips*, die dem *Thierreich* entnommenen *Nahrungsmittel* durchzuprüfen und so vielleicht dem Physiologen einen auf positive Thatsachen sich gründenden Anhaltspunkt zu geben, in einem Capitel, worin es ihm an solchen Stützpunkten ganz besonders Noth thut, nämlich in dem noch so mysteriösen Abschnitte der Lehre von der Nutrition.

Schon Boussingault und Liebig haben nachgewiesen, dafs im Allgemeinen der Gehalt an *Proteïnsubstanz*, und daher an Stickstoff, in *geradem Verhältnisse* steht mit dem *Gehalt an Phosphaten*; doch ist dieser Satz bisher nur auf die Nahrungsmittel pflanzlichen Ursprungs angewendet worden, er mag aber vielleicht ganz allgemein, also auch für die animalischen Alimente, seine volle Geltung und Wichtigkeit behaupten, soweit der Stickstoffgehalt den Gehalt an Proteïn repräsentirt. Wir haben keine Beobachtungen darüber auffinden können, in wie weit das Auftreten der *leimgebenden* Gewebe im Thierkörper ebenfalls constant an unorganische Substanzen gebunden ist, und glauben diesen Punkt, besonders in Bezug auf das im thierischen Körper soweit verbreitete und wichtige Kalkphosphat als einen interessanten Gegenstand für künftige Forschungen bezeichnen zu müssen.

Es scheint uns auch hier der Ort, einem Einwurfe vorzubeugen, der, brächten wir ihn nicht hier zur Sprache, wohl unzweifelhaft unserem Versuche zur Bestimmung der Nährkraft von manchen Seiten her gemacht werden würde. Es betrifft derselbe die delicate Streitfrage über den *Grad der Nahrhaftigkeit* der *thierischen Gallerte*, eine Frage, die wir mit Mulder

als durch die Pariser Experimente durchaus *nicht entschieden* betrachten. Es ist eine durch **Magendie**, dann durch **Tiedemann** und **Gmelin** hinlänglich festgestellte Thatsache, dafs jede, auch die nahrhafteste Substanz, wenn sie zu einfach ist und ausschliefslich gegeben wird, das Leben eines Thiers nicht in die Dauer erhalten könne; und wenn man zu Paris Hunde bei einer ausschliefslichen Gelatinafütterung zu Grunde gehen sah, so kann man hieraus eben so wenig auf den Mangel an Nährkraft in dieser Substanz schliefsen, als man aus dem sicheren Untergang jedes exclusiv z. B. mit Albumin oder Fibrin genährten Thieres ähnliche Folgerungen für diese Proteïnkörper ziehen könnte. Jedenfalls hat wohl die Gelatina als Nahrungsmittel eine hohe Bedeutung, wenn diese auch nur die Reproduction der im Thierkörper so weit verbreiteten leimgebenden Gewebe betrifft (**Liebig**); übrigens stehen die leimgebenden und proteïnhaltigen Gewebe chemisch und genetisch in nahem, wenn auch noch nicht völlig aufgeklärtem Zusammenhange *), und es spricht besonders die Erfahrung ausgezeichneter Praktiker am Krankenbette und bei Reconvalescenten für die *bedeutende Nährkraft* einer *gut bereiteten* und natürlich nicht ausschliefslich gereichten Gallerte.

Alle unsere organischen Nahrungsmittel, wie sie uns die Natur darbietet, sind Gemenge, aber wie es scheint, Gemenge von ziemlich constanter Zusammensetzung, die freilich durch unsere Zubereitungskünste hundertfältige Abänderung erfährt. Von diesen natürlichen Gemengen sind bis jetzt die meisten *vegetabilischen* schon auf ihren Stickstoffgehalt untersucht, eine übersichtliche Darstellung der hierbei gewonnenen Resultate wird die beste Einleitung und die nächst liegenden Vergleichungspunkte liefern zu unseren, sogleich nachher anzuführenden Versuchen über die thierischen Alimente.

---

*) s. **Mulder's** Chemie der Physiologie in dem Capitel von der Gelatina.

Es wurde nämlich in 100 Theilen völlig trockener Substanz der anzuführenden vegetabilischen Nahrungsmittel die folgende Stickstoffquantität gefunden:

Boussingault*).

In Reis	1,39
Kartoffeln	1,5
Rüben	1,7
„ gelbe	2,4
Roggen	1,7
Hafer	2.2
Weizen	2,0 — 2,3
Erbsen	3,8
Haricots	4,5
Bohnen	5,1
Linsen	4,4
Gerste	2,0
Mais	2,0.

Thomson**).

In weifsem Brod	2,27
schwarzem „	2,63
künstlich panificirtem Brod	2,14
Essexmehl	2,17
Canadamehl	2,21.

Schlofsberger und Döpping***).

Agaricus deliciosus	4,6
„ russula	4,2
„ cantharellus	3.2.

Im Laboratorium zu Edinburg von Dr. R. Brown, Key, Sharp u. A. gemachte Analysen der ganzen Körner von Weizen

*) Économie rurale Vol. II. S. 438.

**) Lond. phil. Mag.

***) Diese Annal. Bd. LII.

Digitized by Google

sehr verschiedener Art wiesen constant 1,9 — 2,2 pC. Stickstoff darin nach.

Boussingault berechnet aus seinen Versuchen sogenannte Nähraequivalente für die Fütterung unserer gezüchteten Pflanzenfresser. Wir unterlassen dieselben anzuführen, indem wir am Schlusse dieser Abhandlung eine für *alle* bis heute untersuchte Alimente des *Menschen* entworfene vergleichende Tabelle des Stickstoffgehalts mitzutheilen beabsichtigen.

Es folgen nun unsere eigenen Versuche, nämlich über die Stickstoffmenge in den dem Thierreich entnommenen Nahrungsmitteln. Es wurden dieselben alle in der Art angestellt, dafs die Substanz bei 100° C. vollständig getrocknet und dann nach **Will** und **Varrentrapp's** Methode, mit einer geringen Modification zur Verhinderung des Rucksteigens der Salzsäure in die Verbrennungsröhre am Schlusse der Operation, analysirt wurde.

Schon die tägliche Erfahrung, dann die chemische Natur und physiologische Wirkung, stellen das Aliment der jungen Säugethiere, die *Milch*, als einer Mittelstufe zwischen pflanzlicher und thierischer Nahrung auf.

1) *Kuhmilch* : ganz frische, reine Morgenmilch.

0,404 Grm. des durch Abdumpfen im Wasserbad gewonnenen und bei 100° C. völlig getrockneten Rückstandes, gaben 0,241 Grm. Platinsalmiak = 3,78 pC. N.

2) *Frauenmilch.*

0,438 Grm. gaben 0,110 Platinsalmiak = 1,59 pC. N.

Die Frauenmilch ist nach den meisten Analysen eine der an Caseïn ärmsten Milcharten, und steht namentlich hierin der Kuhmilch bei weitem nach, ist aber vielleicht gerade defshalb viel digestibler (siehe am Schlusse die bisher nicht genug hervorgehobene Distinction zwischen absolutem Gehalt an Nährstoff und leicht verwendbarem Nährstoff). Der Stickstoffgehalt drückt dasselbe Verhältnifs aus. Es schliefst sich in Betreff desselben die Milch von allen dem Thierreich entnommenen Alimenten am

Digitized

nächsten den vegetabilischen an, ja die Frauenmilch steht selbst dem Weizen und Brode hierin nach, während die Kuhmilch etwa mit den Leguminosenfrüchten (besonders den Erbsen) darin parallel geht.

Von den aus der Milch gewonnenen Producten untersuchten wir nur den *Käse*.

1) Dunlopkäse : 0,485 Grm. gaben 0,461 Grm. Platinsalmiak = 6,03 pC. N.

2) Holländischer Goreda : 0,475 Grm. gaben 0,532 Grm. Platinsalmiak = 7,11 pC. N.

3) Cheshirekäse : 0,444 Grm. gaben 0,471 Grm. Platinsalmiak = 6,75 pC. N.

4) Double Glocester : 0,477 Grm. gaben 0,525 Grm. Platinsalmiak = 6,98 pC. N.

5) Sehr alter, mit Milben und Schimmel bedeckter Gloster, wie ihn der verkehrte Geschmack der Gourmands hier zu Lande liebt : 0,557 Grm. gaben 0,463 Platinsalmiak = 5,27 pC. N.

Hieran schliefsen wir des ähnlichen Fettreichthums halber das *Gelbe des Hühnerei's.*

0,526 Grm. gaben 0,387 Platinsalmiak = 4,86 pC. N.

(Dagegen enthielt das Weifse desselben Ei's 13,44 pC. N. siehe unten.)

Nahrhafter als die Milch, und etwa mit dem Käse auf gleicher Stufe stehend, scheint eine Reihe von Nahrungsmitteln, die wir den niederen Thierklassen entlehnen, als Belege folgen :

1) *Auster*, Ostrea edulis.

0,418 Grm. des getrockneten ganzen Thiers gaben 0,364 Grm. Platinsalmiak = 5,25 pC. N.

Es war dieser Gehalt viel geringer als, wir vorausgesetzt hatten; aber eine Wiederholung des Versuchs bestätigte das erst erhaltene Resultat; nämlich 0,354 Grm. gaben 0,283 Grm. Platinsalmiak = 5,07 pC. N.

Digitized by Google

2) Die *gelbe*, sehr voluminöse und *fettreiche Masse im Krabben* (*Leber und Galle*).

0,354 Grm. gaben 0,418 Platinsalmiak = 7,52 pC. N.

3) *Miefsmuschel*, Rytilus edulis.

a) Das getrocknete Thier : 0,377 Grm. gaben 0,498 Platinsalmiak = 8,41 pC. N.

b) Dasselbe gesotten : 0,308 Grm. gaben 0,510 Platinsalmiak = 10,51 N.

Ebenso gehören hierher manche so zu sagen im natürlichen Zustande mit Oel geträn'kten Fische, so das Fleisch des Aals mit nur 6,91 pC. N; ferner mehrere unserer eingepöckelten Fleischarten, so Schinken mit 8,57 pC. N.; auf Beide kommen wir unten zurück.

Noch schliefsen sich mehrere Organe hier an; wohl vor allem die Leber gemästeter Gänse, die wir nicht zu untersuchen bekamen; dann

Ochsenleber : 0,432 Grm. gaben 0,726 Platinsalmiak = 10,66 pC. N.

Taubenleber : 0,419 Grm. gaben 0,778 Platinsalmiak = 11,80 pC. N.

Den Uebergang zu den eigentlich nährendsten, stickstoffreichsten Alimenten bildet das *Fleischextract* (Bouillon, portable soup) :

0,441 Grm. einer vortrefflichen Bouillontafel gaben 0,845 Platinsalmiak = 12,16 pC. N.

Die Osmazom genannten Materien sind also sehr stickstoffreich, wohl hauptsächlich durch Gehalt an Proteïnoxyden und Gelatina (wohl auch Kreatin).

Nun folgen die *eigentlichen Fleischarten*, zu welchen gegen die Sitte des Volks durchaus auch die Fischnahrung gerechnet werden mufs.

1) *Aal*, Anguilla vulgaris.

a) Die an Stickstoff ärmsten, weil an mechanisch nicht zu

Digitized by Google

trennendem Fett reichsten Muskeln, fanden wir beim Aal; sein Fleisch schwamm beim Trocknen in Oel. Das rohe Fleisch: 0,345 Grm. gaben 0,379 Platinsalmiak = 6,91 pC. N.

b) Dieselben Muskeln gesotten: 0,306 Grm. gaben 0,329 Platinsalmiak = 6,82 N.

c) Dagegen lieferte die durch Waschen mit Wasser und lange wiederholtes Behandeln mit siedendem Alkohol gereinigte Muskelfaser denselben Stickstoffgehalt wie die Muskeln höherer Thiere:

0,293 Grm. gaben 0,667 Platinsalmiak = 14,45 pC. N.

2) *Salme*, Salmo fario.

a) Rohes Fleisch: 0,274 Grm. gaben 0,533 Platinsalmiak = 12,35 pC. N.

b) Gesottenes Fleisch: 0,286 gaben 0,473 Platinsalmiak = 9,70 pC. N.

c) Gereinigte Faser: 0,319 Grm. gaben 0,785 Platinsalmiak = 15,62 pC. N.

3) *Häring*, Clupea harengus.

a) Rohes Fleisch: 0,271 Grm. gaben 0,590 Platinsalmiak = 14,48 pC. N.

b) Gesottenes Fleisch: 0,314 Grm. gaben 0,636 Platinsalmiak = 12,85 pC. N.

c) Gereinigte Faser: 0,350 Grm. gaben 0,802 Platinsalmiak = 14,54 pC. N.

d) Sogenannte Milch (milt or soft roe), Testikel des Härings: 0,4065 Grm. gaben 0,940 Platinsalmiak = 14,69 pC. N.

Diese Substanz ist also gerade so reich an Nährstoff, wie das Fleisch.

4) *Schellfisch*, Eglisinus communis (haddork).

a) Rohes Fleisch: 0,316 Grm. gaben 0,729 Platinsalmiak = 14,64 N.

b) Gesottenes Fleisch: 0,331 Grm. gaben 0,679 Platinsalmiak = 12,98 pC. N.

Digitized by Google

Hier wie bei Häring, Salmen und Aal, wurde durch halbstündiges Kochen die Quantität von Stickstoff bemerklich verringert; in anderen Fällen so bei der Miefsmuschel, bei Ochsen- und Kalbfleisch fand eher das Gegentheil Statt. Es sind dieses einfache Beobachtungen, vielleicht auf Zufälligkeiten beruhend; die Chemie hat die *Veränderungen des Fleisches beim Kochen* noch nicht vollkommen aufgehellt; doch hat Mulder die Bildung von Proteïnoxyden u. s. w. dabei nachgewiesen. Aus den von uns gemachten Beobachtungen läfst sich, eben weil sie wenigstens dem ersten Anscheine nach einander widersprechen, kein allgemeiner Schlufs ziehen.

c) Gereinigte Faser des Schellfisches : 0,271 Grm. gaben 0,671 Platinsalmiak = 15,72 N.

5) *Thorbutte*, Platissa flessus (flounder) :

a) Rohes Fleisch : 0,348 Grm. gaben 0,783 Platinsalmiak = 14,28 pC. N.

b) Gesottenes Fleisch : 0,342 Grm. gaben 0,818 Platinsalmiak = 15,18 pC. N.

c) Gereinigte Faser : 0,301 Grm. gaben 0,745 Platinsalmiak = 15,71 pC. N.

6) *Roche*, Raja batis (Skate).

a) Das rohe Fleisch dieses *Knorpelfisches* : 0,415 Grm. gaben 0,877 Platinsalmiak = 13,66 pC. N.

b) Gesottenes Fleisch dieses Knorpelfisches : 0,402 Grm. gaben 0,964 Platinsalmiak = 15,22 pC. N.

7) *Krabbe*, Cancer communis.

Fleisch aus der Scheere, von dem eigenthümlichen bitterlichen Geschmack, gesotten : 0,407 Grm. gaben 0,877 Platinsalmiak = 13,66 pC. N.

Wir sehen hier das Fleisch der in der Thierreihe so nieder stehenden Crustaceen ebenso reich an Stickstoff, als manche Fleischarten der höchst organisirten Thiere.

8) *Taube* :

a) Rohes Fleisch : 0,299 Grm. gaben 0,570 Platinsalmiak = 12,10 pC. N.; es ist dieses eine auffallend niedere Zahl, um so mehr als in den Muskeln dieses Vogels fast kein Fett enthalten war.

b) Gesottenes Fleisch : 0,334 Grm. gaben 0,649 Platinsalmiak = 12,33 pC. N.

c) Gereinigte Faser, die aber trotz sehr langer Maceration noch eine röthlichgraue Farbennuançe beibehalten hatte : 0,166 Grm. gaben 0,344 Platinsalmiak = 13,15 pC. N.

d) Die Leber desselben Thiers (mit 11,80 pC. N) s. oben.

9) *Lamm.*

a) Rohes Fleisch : 0,347 Grm. gaben 0,725 Platinsalmiak = 13,26 pC. N.

b) Gereinigte Faser : 0,320 Grm. gaben 0,734 Platinsalmiak = 14,56 N.

10) *Hammel* (das äufserst fette Fleisch war kaum mechanisch von Fett zu befreien).

a) Rohes Fleisch : 0,336 Grm. gaben 0,651 Platinsalmiak = 12,30 pC. N.

b) Gekochtes Fleisch : 0,341 Grm. gaben 0,728 Platinsalmiak = 13,55 N.

c) Gereinigte Faser : 0,335 Grm. gaben 0,779 Platinsalmiak = 14,76 pC. N.

11) *Kalb* (6 Wochen alt).

a) Rohes Fleisch : 0,389 Grm. gaben 0,318 Platinsalmiak = 13,89 pC. N.

b) Gesottenes Fleisch : 0,379 Grm. gaben 0,866 Platinsalmiak = 14,50 N.

c) Gereinigte Faser : 0,214 Grm. gaben 0,532 Platinsalmiak = 15,77 pC. N.

12) *Ochs* (musculi glutaci).

a) Rohes Fleisch : 0,306 Grm. gaben 0,675 Platinsalmiak = 14,00 pC. N.

Digitized by Google

0,292 Grm. gaben 0,633 Platinsalmiak = 13,73 pC. N.

b) Gekochtes Fleisch : 0,331 Grm. gaben 0,781 Platinsalmiak = 14,99 pC. N.

c) Gereinigte Faser : 0,392 Grm. gaben 0,919 Platinsalmiak = 14,88 pC. N.

d) Leber mit 10,66 pC. N. siehe oben.

e) Ochsenlunge 0,216 Grm. gaben 0,504 Platinsalmiak = 14,81 pC. N.

13) *Schwein.*

Leider konnten wir der Jahrèszeit halber kein frisches Schweinefleisch erhalten. Doch erschien uns die Untersuchung des eingesalzenen und geräucherten Fleisches, *Schinken,* in mancher Hinsicht nicht ohne Interesse.

a) Roher Schinken : 0,359 Grm. gaben 0,485 Platinsalmiak = 8,57 pC. N.

b) Gesottener Schinken : 0,395 Grm. gaben 0,777 Platinsalmiak = 12,84 pC. N.

c) Gereinigte Faser : 0,384 Grm. gaben 0,860 Platinsalmiak = 14,21 pC. N.

Also wohl keine Veränderung der Faser durch die Zubereitung und lange Aufbewahrung; dagegen bei gleichem Volum in dem rohen Schinken natürlich bedeutende Verminderung des Stickstoffgehalts durch die Anwesenheit einer grofsen Menge Kochsalz.

Wir schliefsen diese Versuche mit dem Stickstoffgehalt des *Weifsen des Hühnereis* : 0,396 Grm. gaben 0,781 Platinsalmialk = 13,44 pC. N. (Reines Albumin nach Mulder 15,8 pC. N.)

Wir erlauben uns zu vorstehenden Versuchen folgende Bemerkungen :

Der *Stickstoffgehalt der Muskelfaser* scheint im *ganzen Thierreich nicht wesentlich verschieden*, und die Differenzen, die die Resultate der Analyse aufweisen, erklären sich aus der Schwierigkeit, ja Unmöglichkeit, sie in vollkommen reinem, ja auch nur *gleich* unreinem Zustande zu untersuchen; es sind ihr

Digitized by Google

natürlich immer die Muskelscheiden, und eine Menge kleinster Nerven und Gefäfse beigemengt; auch ist es oft aufserordentlich schwer, die letzten Spuren vom Blutfarbstoff und Fett zu entfernen. Dafs die chemischen Eigenschaften der Muskelfaser im ganzen Thierreiche übereinstimmen, suchte der eine von uns schon in einer früheren Arbeit *) nachzuweisen.

Ganz im Gegensatz zu einer weit verbreiteten Meinung, ist das *Fleisch der Fische*, abgesehen vom Wassergehalt, der aber auch nicht so sehr abweicht, *eben so reich an Stickstoff*, als *das Fleisch der höheren Thiere*, aufser wo Fett in einer eigenthümlichen, die mechanische Trennung nicht gestattenden Weise mit der Muskelfiber gemengt ist, wie im Fleische des Aals. Auch sind Beispiele genug aufzufinden, die ebenfalls im Widerspruche mit einem sehr allgemeinen Vorurtheile, den Beweis im Grofsen ablegen, dafs fast ausschliefslich von Fischen lebende Völker den vom Fleisch höherer Thiere sich nährenden an Kraft und Körperstärke in Nichts nachstehen. Auch hat die Untersuchung auf die näheren Bestandtheile in beiden Fleischgattungen keinen wesentlichen Unterschied herausgestellt.

Die *Austern* scheinen lange nicht so reich an Nährstoff, als eine viel gehörte Ansicht behauptet. Doch bemerken wir hierbei, dafs es sich gar wohl denken läfst, dafs z. B. in den niederen Thierklassen Proteïngebilde auftreten, die reicher an Phosphor, Schwefel oder phosphorsauren Salzen sind, als die in den höheren Klassen. Sollte dieses der Fall seyn, so könnten erstere trotz eines gleichen oder selbst geringeren Stickstoffgehalts, d. h. bei gleicher oder geringerer Nahrhaftigkeit, doch ungleich *stimulirender* auf den menschlichen Körper wirken, wie es nach Vielen z. B. bei den Austern der Fall seyn soll.

---

*) Dr. Schlofsberger, vergleichende Untersuchungen des Fleisches verschiedener Thiere, von der medicinischen Facultät zu Tübingen gekrönten Preisschrift. Stuttgart 1840.

Digitized by Google

Wir haben uns, wenn uns später die Mufse dazu werden sollte, die Untersuchung der thierischen Alimente nach diesen Richtungen hin vorgesetzt.

Eben so nothwendig scheint uns, um Mifsverständnissen vorzubeugen, die Versicherung, dafs wir *nicht* im entferntesten gemeint sind, in dem Stickstoffgehalte unserer Alimente einen *absoluten Mafsstab* für ihre Nährkraft aufgestellt zu haben. Es schien uns nur, in Ermangelung aller dahin einschlagenden positiven Data, und bei einem verwirrenden Chaos von Hypothesen und höchst widersprechenden Behauptungen in unserer Diätetik, (man vergleiche alle Schriften von Pleuks Bromatologia bis auf die neueste Ausgabe von Paris treatisé on diet, oder alle Werke der materia medica, und man wird zugestehen, dafs wir hier nicht zu viel gesagt haben) der von uns gewählte Meter wenigstens nicht ohne bestimmten Werth. Wir wollen durchaus nicht in Abrede stellen, dafs der physikalische Zustand, dafs die Art der Beimengungen unorganischer und organischer Art, dafs die Qualität der verschiedenen Proteïnkörper, dafs endlich unsere Zubereitung und Kochkunst den bedeutendsten Einflufs auf die physiologische Wirkung der Alimente ganz nothwendig ausüben müssen.

Vor Allem legen wir einen besonderen Nachdruck auf die *scharfe Distinction* zwischen *absolutem Gehalt an Nahrstoff* und dem *Gehalt an leicht digestiblen Nahrstoff*. Unser Meter sollte nur den ersteren ausdrücken. Sowie z. B. ein aus höchst alkalireichen Gebirgsarten entstandener Boden für eine Pflanze mit vorherrschenden alkalinischen Basen nicht unbedingt der tauglichste ist, sondern nur in dem Falle, wenn die Alkalien auch in einem für die Pflanze leicht aufnehmbaren und verwendbaren Zustande sich darin vorfinden, so läfst sich auch denken, dafs ein an Nährstoff absolut reichstes Aliment einem an stickstoffhaltiger Substanz ärmeren, in Bezug auf den wirklichen physiologischen Effect (Ernährung) nachstehend erfunden werden könne, wenn

Digitized by Google

zu letzterem aller, in ersterem nur ein Theil des Nährstoffs leicht absorbirt und assimilirt werden kann. Es müssen hier Versuche des *Physiologen* und Arztes denen des Chemikers zur Seite gehen, und es haben auch schon die Experimente von Beaumont und Blondlot hierzu (in *der Frage über die Verdaulichkeit*) einen tüchtigen Grund gelegt. Es ist hier wiederum einer der zahlreichen Berührungspunkte zwischen Chemie und Physiologie, wo nur von vereintem Forschen beider Disciplinen ein gröfserer Fortschritt unseres Wissens gehofft werden kann. Hat einmal der Chemiker den absoluten Gehalt an Nährstoff, der Physiologe den Grad der Digestibilität mit gröfserer Schärfe festgestellt, dann und dann erst läfst sich hoffen, den relativen Nährwerth jedes einzelnen Aliments aus beiden Factoren zusammen bestimmen und wissenschaftlich darstellen zu können. Den Werth eines solchen, bis jetzt nur ideellen Zustandes unserer Diätetik, für Gesunde und Kranke, ja für das ganze bürgerliche Leben, springt in die Augen.

Anhang : *Tabelle des absoluten Gehalts an Nährstoff*, berechnet *aus dem Stickstoffgehalt* der bei 100° C völlig getrockneten organischen Nahrungsmittel. Der *Stickstoffgehalt der Frauenmilch ist als 100 gesetzt :*

A. *Vegetabilische :*

Reis	81
Kartoffel . . .	84
Rüben	106
Roggen	106
Mais . .	100 — 126
Gerste	125
Hafer	138
Möhren	150
Weizen .	119 — 144
Weifses Brod . .	142
Schwarzes Brod	166

Künstlich panificirtes Brod von Glasgow	134
Linsen	276
Bohnen	320
Haricots	283
Erbsen	239
Agaricus deliciosus	289
„ russula	264
„ cantharellus	201

B. *Thierische.*

Frauenmilch	100
Kuhmilch	237
Käse . . . . 331 —	447
Eigelb	305
Leber des Krabben	471
Salmen roh	776
„ gesotten	610
Bouillon	764
Fleisch des Krabben	859
Fleisch des Rochen	859
„ „ „ gesotten	956
Auster	305
Miefsmuschel roh	528
„ gesotten	660
Aal roh	434
„ gesotten	428
Ochsenleber	570
Taubenleber	742
Weifs des Hühnereis	845
Roher Schinken	539
Gesottener Schinken	807
Fleisch des Härings roh	910
„ „ „ gesotten	808

Sogenannte Milch (Testikel) des Härings	924
Fleisch des Schellfisches roh	920
„ „ „ gesotten . .	816
„ der Thorbutte roh	898
„ „ „ gesotten . . .	954
„ „ Taube roh	756
„ „ „ gesotten	827
„ des Lamms roh	833
„ „ Hammels roh	773
„ „ „ gesotten . . .	852
„ „ Kalbs roh	873
„ „ „ gesotten	911
„ „ Ochsen roh	880
„ „ „ gesotten	942
Ochsenlunge	931.
Gereinigte Faser von Aal	908
„ „ „ Salmen . . .	982
„ „ „ Häring . . .	914
„ „ „ Schellfisch .	988
„ „ „ Thorbutte . .	988
„ „ „ Taube . .	775 (!)
„ „ „ Lamm . . .	918
„ „ „ Hammel . .	928
„ „ des Kalbs . . .	993
„ „ „ Ochsen . . .	935
„ „ „ Schweins . .	893

Reines Protein . . .	1006	berechnet nach der in den Formeln von *Mulder* zu Grunde gelegten Stickstoffmenge.
„ Albumin . . .	966	
„ Fibrin . . .	999	
„ Caseïn . . .	1003	
„ Gelatin . . .	1128	
„ Chondrin . .	910	

Beiträge zur Kenntnifs der Blutextractivstoffe der Säugethiere;

von Dr. *C. Ludwig*,
Prosector in Marburg.

Indem ich eine Untersuchung der aus dem Blut in den Harn übergehenden organischen Stoffe beabsichtigte, begegnete ich in dem Extractivstoffe des gesunden Blutes einer besonderen Modification des Proteïnbioxyds, welches Mulder in der crusta phlogistica, in anderen Theilen des thierischen Organismus früher aber schon Scheerer und dann v. Laer nachgewiesen hatte. Da dieser Körper nächst den Salzen den gröfsten Theil der sogenannten Extractivstoffe in dem Blute der von mir untersuchten Säugethiere, des Menschen, Hundes, Ochsen, Schafs und Schweins ausmacht, da, wie ich an einem andern Orte wahrscheinlich zu machen gedenke, dieser Körper eine wichtige Rolle bei der Ernahrung der Gewebe und der Bildung einzelner Absonderungen spielt, und da er endlich eine isomerische Modification des schon bekannten Proteïnbioxyds darstellt, so erscheint es wohl gerechtfertigt, wenn ich meine Untersuchungen öffentlich vorlege.

Zur Gewinnung des Proteïnbioxyds aus gesundem Blute, erhitzt man frisch gelassenes, geschlagenes und colirtes Blut unter stetem Umrühren über freiem Feuer in einem irdenen Gefäfse; sowie die Masse durchweg eine braune Farbe angenommen hat, entfernt man dieselbe vom Feuer und prefst dieselbe, in einem leinenen Tuch eingeschlagen, scharf aus. Die gewonnene blutrothe, alkalische Flüssigkeit versetzt man so lange mit sehr verdünnter Salzsäure, bis alle alkalische Reaction verschwunden und alle kohlensauren Salze zersetzt sind. Die vollständig neutralisirte Flüssigkeit erhitzt man abermals über freiem

Feuer rasch bis zum einmaligen Aufwallen, und filtrirt von dem entstandenen Coagulum die nun entweder ganz farblose oder selbst in dicken Schichten nur schwach bräunliche Flüssigkeit ab. — Bei diesem an und für sich höchst einfachen Verfahren sind noch eine Reihe von Vorsichtsmafsregeln unerläfslich, weil man ohne Anwendung derselben häufig ein mit Eiweifs oder Blutfarbstoff verunreinigtes Product erhält, oder die Befürchtung hegen mufs, durch die Methode der Darstellung Veränderungen in den leicht zersetzlichen Blutbestandtheilen hervorzurufen. Zuerst ist das Auspressen und wiederholte Coaguliren des ganzen Bluts defswegen unerläfslich, weil zur vollständigen Coagulation des ganzen Bluts eine so andauernde Erhitzung nothwendig wäre, dafs man eine Bildung von Oxydationsproducten des Eiweifses und Globulins fürchten müfste. Denn die zuerst coagulirten Flocken schliefsen nicht unbedeutende Mengen uncoagulirten Eiweifses ein, dessen Erwärmung auf den nöthigen Temperaturgrad durch die schlecht leitende Hülle sehr erschwert wird. Es ist überdiefs auch noch besonders rathsam bei der ersten Coagulation die Erhitzung nicht zu lange fortzusetzen, weil man sonst in der ausgeprefsten Flüssigkeit das Eiweifs in so verdünnter Solution erhält, dafs es beim zweiten Gerinnen in sehr feinen Flöckchen ausfällt, welche durch kein Filter zurückgehalten werden. Einige Vorsicht ist auch beim Zusatz von Säure zur Zersetzung der kohlensauren Salze nöthig. Diese letztere mufs überhaupt defshalb vorgenommen werden, weil es nur unter dieser Bedingung gelingt, allen rothen Farbstoff des Bluts durch Erhitzen abzuscheiden, wie man aber die vollständige Zersetzung der kohlensauren Salze herbeizuführen suchen mufs, so ist es auch nothwendig, die geringste Menge von Säureüberschufs zu meiden, weil man sonst in diesem immer etwas Eiweifs gelöst erhält, welches noch zudem (wie man aus seinen Versuchen über Oxydation des Faserstoffs schliefsen könnte) nach den Untersuchungen von Baumhauer durch Einwirkung der Salzsäure

Digitized by Google

in Proteïnbioxyd verwandelt wird. Die feinste Probe für den vollständig neutralen Zustand der Flüssigkeit liegt darin, dafs die abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem sie einmal erhitzt ist, keine röthliche Färbung mehr zeigen, bei abermaligem Erhitzen die Farbe nicht ändern oder sich trüben, und beim Zusatz von einigen Tropfen kohlensaurer Natronlösung keinen Niederschlag fallen lassen darf. Beim Filtriren der Flüssigkeit geschieht es oft dafs die ersten Mengen, getrübt durch feine Eiweifsflocken durch das Filter gehen, durch wiederholtes Aufgiefsen auf dasselbe Filtrum gelingt es jedoch meist, die Flüssigkeit vollständig klar zu erhalten; hierdurch aber wird oft die Filtration so verlangsamt und das Filtrum so verstopft, dafs man die Flüssigkeit auf mehrere Filter bringen mufs. Zuweilen zeigen die zuletzt durchgegangenen Portionen noch die Eigenthümlichkeit, dafs sie sich wieder roth färben und beim Erhitzen trüben, offenbar defshalb, weil die über dem Coagulum längere Zeit stehenden Flüssigkeitsmengen aus diesem abermals etwas Eiweifs und Farbstoff, die noch nicht vollständig geronnen waren, ausgezogen haben. Man mufs natürlich diese Portionen wiederholt coaguliren.

Die auf diese Art von Eiweifs befreite Flüssigkeit versetzt man mit dem vier- bis fünffachen Volum 85 pC. Weingeist, wodurch sich in der immer verhältnifsmäfsig sehr grofsen Menge von Flüssigkeit eine schwache Trübung ergiebt. Ueberläfst man die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst, so sinkt eine Schichte feiner, blendend weifser Flocken zu Boden, die man je nach der Compactheit, die sie zeigen, auf eine etwas verschiedene Weise durch Decantation mit Wasser, Aether und Alkohol reinigen mufs, weil sie an jedes Filtrum so fest ankleben, dafs sie ohne Verunreinigung von demselben nicht entfernt werden können, und zudem jedes Filtrum so rasch verstopfen, dafs ein Auswaschen auf demselben unmöglich ist. Sind die Flocken ursprünglich compacter, so wäscht man sie sogleich so lange mit kaltem

Wasser aus, bis eine gröfsere Quantität des eingedampften Waschwassers beim Erhitzen im Platinlöffel nur noch sehr geringe Spuren von kohligem Rückstand und kaum sichtbare Mengen von Asche hinterläfst. Zeigt sich dagegen der Rückstand sehr leicht, so mufs man erst mit Alkohol und Aether ausziehen, hierauf den Körper trocknen und ihn dann erst mit Wasser erschöpfen. Um eine zu fürchtende Zersetzung beim Trocknen der feuchten Substanz im Wasserbade zu vermeiden, habe ich immer die Masse, war sie auf die eine oder andere Art behandelt, mit Aether übergossen und sie so mit Aether durchtränkt, getrocknet.

Wasser zieht aus unserm Körper Kochsalz, etwas phosphorsaures Natron und einen weifsen amorphen Körper aus, der sich beim Eintrocknen abermals wie Proteinbioxyd verhält, aber in so geringen Quantitäten erhalten wird, dafs keine Elementaranalyse mit ihm vorgenommen werden konnte. Kochender Alkohol zieht neben Fett noch eine geringe Menge eines amorphen Körpers aus, Aether endlich entfernt nicht unbedeutende Mengen eines schön krystallisirenden Fettes *).

Der so gereinigte blendend weifse Körper verändert beim Trocknen sich auf die schon von Mulder angegebene eigenthümliche Weise, indem an einzelnen Stellen, meist an der Oberfläche, seine Farbe sich in eine bräunliche umwandelt. Dieser Farbenwechsel findet sich aber weder bei allen Portionen der aus derselben Darstellung erhaltenen Menge, noch bei allen aus verschiedenen Darstellungen erhaltenen; auch zeigt er sich, ob man Aether oder Wasser angewendet, ob man langsam oder schnell getrocknet hat. Dafs dieser Farbenwechsel nicht mit einer

*) Die Gegenwart dieses Fetts, im Wasserauszug des Blutes, verdient noch eine genauere Untersuchung, indem durch sie, wie mir scheint, unzweifelhaft die Gegenwart der neuerlich geleugneten Blutseifen bewiesen wird.

Digitized by Google

Zersetzung verbunden ist, scheint aufser der Elementaranalyse auch noch dadurch bewiesen zu werden, dafs die Pulver der weifsen und braunen Masse eine gleichmäfsige gelbliche Farbe zeigen, so dafs wahrscheinlich die Erscheinung nur von einer Lagerung der kleinsten Theilchen beim Trocknen abhängt.

Diese bei 120° C. getrocknete Substanz — bei höherer Temperatur getrocknet zersetzt sie sich unter Bräunung — lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen. Sämmtliche hier erwähnte Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen wurden mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegte Kupferdrehsphänen ausgeführt, vor dem Kaliapparat befand sich ein Rohr mit trocknem Aetzkali.

Ochsenblut. I. 0,131 Grm. Substanz gaben 0,005 Grm. Asche; 0,153 Grm. Substanz 0,147 organischer entsprechend, gaben 0,292 C̈ und 0,096 Ḣ.

II. 0,220 Grm. Substanz gaben 0,015 Grm. Asche. 0,1875 Grm. Substanz 0,1745 organischer entsprechend, gaben 0,348 C̈ und 0,121 Ḣ.

III. 0,1895 Grm. Substanz gaben 0,018 Grm. Asche (diese grofse Menge Asche enthielt keine in Wasser lösliche Theile und bestand aus Eisenoxyd und phosphorsauren Erden).

a) 0,248 Grm. 0,223 organischer Substanz entsprechend, gaben 0,4455 C̈ und 0,158 Ḣ.

b) 0,273 Grm. 0,246 = aschenfreier Substanz gaben 0,488 C̈ und 0,164 Ḣ.

c) 0,288 Grm. 0,260 = aschenfreier Substanz gaben, nach der Varrentrapp-Will'schen Methode, 0,596 Grm. Platinsalmiak.

Auf 100 Theilen berechnet:

	I.	II.	III. a.	b.	c.	Scherer
C	53,61	53,77	53,78	53,52	—	53,52
H	7,27	7,68	7,84	7,22	—	7,17
N	—	—	—	—	14,52	14,80
O	—	—	—	—	—	24,51.

Ein Schwefelgehalt konnte durch längeres Kochen mit Salpetersäure und Fällen der Flüssigkeit mit Chlorbarium nicht nachgewiesen werden; der entstehende Niederschlag löst sich leicht in erwärmter Salzsäure.

Diese Zahlen stimmen so gut mit der von Scherer und Mulder angegebenen Zusammensetzung des Proteinbioxyds überein, dafs wohl schwerlich ein Zweifel über die Identität beider Stoffe bleiben möchte. Einen weiteren Beweis liefern die Reactionen des einmal durch Fällen mit Alkohol oder Trocknen in den festen Zustand übergegangenen Proteïnbioxyds. Ehe wir aber diese betrachten, werden wir uns erst noch mit einer zweiten, im Blut vorkommenden, in Alkohol löslichen Modification unseres Körpers bekannt machen.

Hat man nämlich den wässerigen Blutauszug zur Fällung des ebenerwähnten Körpers so lange mit Alkohol versetzt, als durch ihn noch eine Trübung erzielt wird, so ist hierdurch nicht alles Proteïnbioxyd aus dem Auszug gefällt, sondern es bleibt noch eine nicht unbedeutende Quantität in demselben gelöst. Destillirt man nämlich den Alkohol ab, dampft den Rückstand im Wasserbade ein, so setzen sich während des Eindampfens braune Flocken ab, welche nun in Wasser und Alkohol unlöslich sind und sich dem Anschein nach wie Proteïnbioxyd verhalten. Die Analyse bestätigt auch in der That diese Ansicht.

Es gab eine aus einem Gemenge von Ochsen- und Kuhblut dargestellte Quantität, wie früher mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und bei 120° C. getrocknet, beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali folgendes Resultat :

0,2055 Grm. Substanz hinterliefsen 0,0065 Grm. Asche.

a) 0,285 Grm. = 0,276 organischer Substanz gaben 0,549 $\ddot{C}$ und 0,178 $\dot{H}$.

b) 0,2425 Grm. = 0,235 organischer Substanz gaben 0,464 $\ddot{C}$ und 0,151 $\dot{H}$

Auf 100 Theile berechnet:

	a.	b.
C	53,74	53,57
H	7,16	7,14.

Bei der Darstellung dieser Substanz mufs man vor allem darauf bedacht seyn, nur einen Auszug anzuwenden, welcher möglichst frei von Blutfarbstoff ist, weil dieser zum gröfsten Theil im Alkohol gelöst bleibt, später aber mit dem eingetrockneten Proteïnbioxyd sich so fest verbindet, dafs er von diesem nicht getrennt werden kann. Eine auf solche Weise mit Farbstoff verunreinigte Menge gab bei der Analyse 54,11 und 54,03 pC. Kohlenstoff und 7,50 und 7,30 pC. Wasserstoff.

Aber auch durch das Eindampfen des Alkoholauszugs ist noch nicht alles Proteïnbioxyd unlöslich gemacht, denn man erhält aus dem Waschwasser der zuletzt erwähnten Modification immer noch nicht unbedeutende Mengen eines Körpers, den man seinen Reactionen nach für Proteïnbioxyd halten mufs.

Die Reactionen, welche wir an unserer Modification dieses Körpers bemerkten, stimmen in den meisten Punkten mit den von Mulder und v. Laer bemerkten überein; nur eine kleine Reihe von nicht unwichtigen Abweichungen mufs hier angemerkt werden. Zuerst charakterisirt sich unsere Modification vor der von Mulder erhaltenen wesentlich dadurch, dafs sie in Wasser und zum Theil in Alkohol löslich ist, während die Mulder'sche darin gänzlich unlöslich war. Die lösliche Modification kann aber sehr leicht durch Eindampfen und Fällen mit Alkohol in die unlösliche übergeführt werden; diese Eigenthümlichkeit wird offenbar durch besondere moleculäre Zustände des Körpers bedingt und findet in den ähnlichen Eigenschaften vieler anderen Proteïnkörper ihr Analogon, nicht aber etwa durch Beisatz oder Entziehung einer gewissen Quantität von Salzen. Diese letztere Behauptung beweist sich sehr klar dadurch, dafs eine

Quantität des eingedampften Extractivrückstandes sich nicht wieder vollständig in Wasser löst, selbst wenn man zur eingedampften Menge wieder genau so viel Wasser setzt, als ursprünglich in derselben enthalten war. Höchst bemerkenswerth ist bei diesem Uebergang der löslichen in die unlösliche Modification nur der Umstand, dafs weder durch Eindampfen, noch durch Alkohol alles in den Lösungen enthaltene Proteïnbioxyd auf einmal gefällt werden kann; denn aus dem jedesmaligen Rückstand werden wieder neue Quantitäten durch Wasser und verdünnten Alkohol ausgezogen; von denen abermals beim Eindampfen und Fällen mit Alkohol ein kleiner Theil unverändert bleibt u. s. f.

Je länger dieser Körper nun aber im festen Zustand schon verharrt hat, ein um so gröfseres Widerstandsvermögen gegen Lösungsmittel erhält er; so löst er sich frisch mit Alkohol niederschlagen mit Leichtigkeit in verdünnter Kalilauge, hat er dagegen längere Zeit unter Alkohol gestanden, oder hat man ihn einmal getrocknet, so löst er sich in concentrirter Kalilauge, selbst nach vier- bis fünftägiger Einwirkung, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf.

Auch diese alkalische Solution verdient noch eine genauere Untersuchung, die ich mir vorbehalte; sie verhält sich, mit Säuren gesättigt, eigenthümlich. Neutralisirt man sie genau mit Salzsäure, so fällt alles Proteïnbioxyd aus derselben, setzt man aber rasch eine gröfsere Quantität von Salzsäure zu, so fällt aus der stark sauren Flüssigkeit nur ein Theil desselben. Der niedergeschlagene Theil ist in verdünnten Säuren löslich, der gelöste dagegen wird durch genaues Neutralisiren gefällt.

Die übrigen Reactionen fand ich, wie schon öfter bemerkt, mit den von Mulder angegebenen vollständig identisch; doch habe ich mich nicht besonders bemüht, unsere Kenntnisse über das qualitative Verhalten des Körpers weiter auszudehnen. Ein

Digitized by Google

untersuchter Kupferniederschlag zeigte keine constante Zusammensetzung.

Es bleibt mir noch die Frage zu beantworten übrig, ob der von mir untersuchte Körper wirklich als solcher im Blut vorhanden ist, oder ob er nicht durch die Darstellungsmethode aus einem anderen Proteïnkörper des Bluts gebildet sey, ein Verdacht, der sich nach der einflufsreichen Untersuchung von Mulder über die Oxydationsproducte des Proteïns hatte erheben können.

Zuerst mufste nachgewiesen werden, ob man den Körper aus dem Serum des Bluts oder nur aus dem mit Blutkörperchen vermischten Theile erhalten konnte. Es ergab sich bei einer Untersuchung des Menschenbluts, dafs er auch im Serum, und zwar in eben so grofser Quantität, als im ganzen Blut enthalten war. Dann aber hätte die Vermuthung Platz greifen können, dafs durch die gewöhnliche Extractionsmethode mit Wasser sich der Stoff gebildet hätte. Um dieses zu untersuchen, wurde eine bestimmte gröfsere Quantität Ochsenblut coagulirt und ausgeprefst und das Coagulum viermal hintereinander mit gleichen Quantitäten Wasser übergossen und zerrührt, mit diesem eine oder bei den letzteren Auszügen mehrere Stunden in Berührung gelassen und dann mit dem Coagulum aufgekocht, abgeprefst, neutralisirt und filtrirt, und die organischen Theile des Auszugs bestimmt. Dieses scheinbar rohe Beweisverfahren gewinnt in den Augen der Leser gewifs an Schärfe, wenn man weifs, dafs schon vom ersten Wasserauszug an die organische Substanz des Rückstandes fast nur reines Proteïnbioxyd ist, indem ich selbst aus grofsen Mengen so bereiteter Extracte so wenig anderer organischer Materien erhalten konnte, dafs man sie in Betracht der grofsen angewendeten Blutmassen nur Spuren nennen konnte.

I. Auszug. 28,055 Grm. Flüssigkeit gaben 0,228 Grm. Rückstand und hiervon 0,112 Grm. Asche und 0,116 Grm. organische Theile.

Digitized by Google

II. Auszug. 28,238 Grm. Flüssigkeit gaben 0,151 Grm. Rückstand und hiervon 0,076 Grm. Asche und 0,075 Grm. organische Theile.

III. Auszug. 28,160 Grm. Flüssigkeit gaben 0,074 Grm. Rückstand und hiervon 0,023 Grm. Asche und 0,051 Grm. organische Theile.

IV. Auszug. 30,540 Grm. Flüssigkeit gaben 0,069 Grm. Rückstand und hiervon 0,014 Grm. Asche und 0,055 Grm. organische Theile.

Dieses entspricht auf 100 berechnet:

	I.	II.	III.	IV.
Organische Theile	0,41 pC.	0,26 pC.	0,18 pC.	0,14 pC.

Man sieht, dafs die Zahlen wirklich den Beweis liefern, dafs sich bei der Extraction keine Oxydationsproducte in den von uns gegebenen Grenzen bilden, denn sonst hätte offenbar in den letzten Extractionen, wo wir die Umstände für die Oxydation begünstigender als im Anfang eingerichtet hatten, und zu welcher Zeit das Blut schon 36 Stunden gelassen war, kein so rasches Abnehmen des Procentgehalts an unserem Stoff Statt finden dürfen.

Eine andere Möglichkeit wäre die gewesen, dafs durch das längere, oft mehrere Tage hindurch dauernde Decantiren des Alkoholniederschlags mit Wasser sich der Körper hätte aus einem andern ursprünglichen bilden können. Um dieses zu prüfen, wurde der aus gesundem Menschenblut mit Alkohol erzielte Niederschlag nur möglichst rein mit Alkohol und Aether ausgezogen und aus diesem bei 120° getrocknet. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

0,114 Grm. gaben 0,022 Grm. Asche. Diese Asche reagirte schwach alkalisch, gab aber mit Chlorwasserstoff kein Brausen.

0,152 Grm. = 0,1225 Grm. organische Substanz gaben 0,2405 Ċ und 0,081 Ḣ.

Diefs entspricht auf 100 berechnet :

Kohlenstoff	52,97	pC.
Wasserstoff	7,16	»

Eine kleine Reihe von Versuchen lehrte aber ferner, dafs dieser Körper, einmal aus der Lösung geschieden (in dieser geht er nach mehreren Tagen leicht in Fäulnifs über), eine feste Constitution besitzt, so dafs er vielen Einflüssen Trotz bietet. Dampft man z. B. den Wasserauszug des Blutes ein, so bilden sich auf ihm fortwährend braune Häute, dieselben, welche mehrere physiologische Chemiker für Käsestoff gehalten haben, welche abgenommen, mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt, die Zusammensetzung des Proteïnbioxyds zeigen.

Aus gesundem Menschenblut dargestellt und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben dieselben folgende Zahlen :

0,177 Grm. hinterliefsen 0,007 Grm. Asche.

0,300 Grm. = 0,288 organische Substanz gaben 0,188 Ḣ.

0,154 Grm. = 0,148 organische Substanz gaben 0,290 Ċ und 0,099 Ḣ.

Auf 100 berechnet :

	a.	b.
Kohlenstoff	—	5[illegible]7
Wasserstoff	7,24	7,11.

Ferner kann man getrocknetes Proteïnbioxyd anhaltend in einer flachen Schaale unter stetiger Erneuerung des verdampften Wassers 4 — 5 Stunden kochen, und es lösen sich nur Spuren in der überstehenden Flüssigkeit.

Digitized by Google

Ueber eingetrocknetes und verändertes Muskelfleisch aus alten peruanischen Gräbern;

von Freiherrn *v. Bibra.*

Abgesehen von dem Processe der Fäulnifs, sind die Zersetzungen und Veränderungen, welche das Muskelfleisch nach dem Aufhören des Lebensprocesses erfährt, noch wenig bekannt. Dafs aber unter günstigen Verhältnissen solche Veränderungen von ganz eigenthümlicher Art eintreten können, zeigt schon jene Verwandlung des Fleisches in Fett, die man bisweilen beobachtet hat. Man hat diesen Vorgang eine Zeit hindurch bezweifelt, ich habe mich indessen vollkommen von dessen Richtigkeit überzeugt, indem ich selbst Theile einer menschlichen Leiche erhalten habe, bei welcher alle Fleischparthien fast gänzlich in Fett übergegangen waren, und ich habe diesen Fall an einem anderen Orte bereits näher beschrieben.

Der Inhalt der vorliegenden kleinen Abhandlung betrifft eingetrocknete Muskelsubstanz, welche aus alten peruanischen Gräbern in der Nähe von Lima genommen wurde. Es wurden nämlich vor kurzer Zeit mehrere Schädel und zugleich andere Theile von mumienartigen Leichen durch Hrn. Dr. Korhammer von dort nach Europa gebracht, und ich habe durch die freundschaftliche Güte des Hrn. Privatdocenten Dr. Ried in Erlangen den Schädel eines Erwachsenen, eine Hand und den Fufs eines etwa einjährigen Kindes erhalten. Aller Wahrscheinlichkeit nach, ja fast mit Gewifsheit kann behauptet werden, dafs diese Leichen vor der Entdeckung Amerika's beigesetzt worden sind.

Nach Korhammer begruben die alten Peruaner ihre Todten auf diese Art, dafs sie dieselben in eine zusammengebogene Stellung brachten, das Kinn auf die Knie und Hände gestützt,

Digitized by Google

dieselben sodann mit wollenen oder baumwollenen Decken umwickelten, und sie hierauf in steinerne Nischen einmauerten. Die Leichen indefs, die Korhammer fand, waren durch frühere Besucher bereits aus ihren Gräbern gerissen, indem man in letzteren theils nach alten Geräthschaften, wohl auch nach Schätzen gesucht haben mochte, und lagen zerstreut und meist mit Sand bedeckt umher.

Die Muskelsubstanz und Oberhaut war an den oben bezeichneten Stücken, die ich durch Ried erhielt, eingetrocknet, braun und mumienartig; am Schädel waren noch alle Haare vorhanden und die Knochen schwach bräunlich gefärbt, sonst aber vollkommen wohl erhalten.

Ich habe eine Analyse des Muskelfleisches vom Schädel und vom Unterschenkel des Kindes durch abwechselndes Behandeln der Substanzen mit Aether, Alkohol, kaltem und kochendem Wasser durchzuführen versucht, und will die erhaltenen Resultate hier sogleich anführen, obgleich aus dem Folgenden erhellen wird, dafs eine ganz genaue Trennung der einzelnen Bestandtheile nicht vollkommen möglich war. Ich erhielt, nachdem die Oberhaut vollkommen entfernt war:

	Vom Schädel	Unterschenkel des Kindes
Muskelfaser . . .	37,8	32,9
Glutin	27,4	28,8
Fett	—	19,7
Pflanzenharz . . .	16,6	—
Huminähnliche Substanz	18,2	18,6
	100,0	100,0.

Die Substanz war hierbei im Wasserbade so lange getrocknet worden, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor.

Ich habe mich in der letzten Zeit mehrfach mit der vergleichenden Untersuchung verschiedenen Muskelfleisches beschäftigt, und füge defshalb hier die Resultate bei, die ich im Mittel

Digitized by Google

aus mehreren Analysen frischer menschlicher Muskel erhalten, habe aber dasselbe, der Vergleichung halber, ebenfalls wasserfrei berechnet.

Es ergiebt sich hier :

Muskelfaser	60,81
Glutin	8,10
Fett	9,00
Lösliches Eiweifs, Farbstoff	7,55
Extractive Materien . . .	14,54
	100,00.

Das *Harz*, welches ich beim Schädel gefunden habe und beim Unterschenkel des Kindes fehlt, wurde wohl wahrscheinlich den Leichen der Erwachsenen zugesetzt, um eine Art von Mumificirung zu bewerkstelligen, welches man bei den kleinen Leichen der Kinder vielleicht nicht für nöthig fand. Es ist in Alkohol und Aether löslich, aber nur sehr wenig in Terpentinöl. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Säuren gefällt. In kochendem Wasser ist es schmelzbar. Eine, mit einer, aber freilich nur geringen Menge, nach der Methode von Varrentrapp und Will angestellte Probe, ergab keinen Stickstoff.

Reines Wasser zog aus dem eingetrockneten Muskelfleische jene Substanz, die ich als *huminartig* bezeichnet habe, aber diese Löslichkeit wurde wahrscheinlich durch den Salzgehalt der Muskel selbst bedingt, und durch geringen Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien noch bedeutend erhöht. Indefs war diese Substanz auch in Alkohol nicht ganz unlöslich.

Trotz der vielfachen Arbeiten, die man über jene Reihe von Verbindungen angestellt hat, welche sich bei der langsamen Verwesung von Pflanzen erzeugen, und welche man mit dem allgemeinen Namen *Huminverbindungen* bezeichnet, scheint doch noch keine vollkommene Klarheit über dieselben zu herrschen welches ohne Zweifel davon herrührt, dafs die vorgenommenen

Digitized by Google

Analysen mit Substanzen ausgeführt worden sind, welche das Product mehr oder weniger fortgeschrittener Zersetzung waren, und dafs man dieselben zur Untersuchung selbst nicht in dem Zustande erhalten kann, in welchem sie sich ursprünglich in den Pflanzenresten selbst befanden.

Ich habe die gegenwärtig bei dem eingetrockneten Muskelfleische gefundene Substanz mit dem Namen huminartig bezeichnet, weil sie mit Ausnahme ihrer Löslichkeit in Alkohol, die vollkommenste Aehnlichkeit mit dem Pflanzenhumin hatte und sich gegen Reagentien ebenso, wie jenes verhielt, und es hat allerdings das Ansehen, als habe sich hier bei langsamer partieller Zersetzung thierischer Substanz ein Körper gebildet, der jenen nahe kömmt.

Die *Muskelfaser*, welche nach der Behandlung mit Aether, Alkohol, kaltem und kochendem Wasser zurückblieb, war bräunlich, und zeigte unter dem Mikroscope dieselben Eigenschaften, wie getrocknete und wieder erweichte Faser frischen Fleisches.

Indefs war diese Muskelfaser selbst nicht vollkommen durch Behandlung mit Alkohol und schwach alkalisch gemachtem Wasser vom Harze und dem huminähnlichen Körper zu trennen, weil sie wahrscheinlich selbst sich schon theilweise in letztere Substanz verwandelt hatte.

Wurde mit Kali gelöst und durch verdünnte Säure gefällt, so erhielt man einen Körper, der indessen kein Protein war, obgleich er manche Aehnlichkeit mit demselben hatte.

Ich habe durch die Elementaranalyse keine gut übereinstimmende Versuche erhalten können, weshalb ich dieselben der Mittheilung nicht werth halte; indefs zeigte sich ein gegen den Procentgehalt des Proteïns constant vermehrter Kohlenstoffgehalt, während der Wasserstoff verringert erschien. Ich glaube diese Erscheinung nicht ganz auf Rechnung von anhängender huminartiger Substanz setzen zu dürfen, sondern bin der Meinung,

Digitized by Google

dafs die Muskel, obgleich sie ihre äufsere Form beibehalten, doch ihre Zusammensetzung geändert hat.

Die Menge des *Glutins*, welches durch Kochen der Substanz mit Wasser erhalten wurde, übertrifft die des frischen Muskelfleisches um das dreifache. Ich habe schon früher *) die Beobachtung gemacht und veröffentlicht, dafs der Knochenknorpel fossiler und überhaupt sehr alter Knochen sich in bedeutend schnellerer Zeit beim Kochen in Leim verwandelt, als solches bei frischem Knochenknorpel Statt findet, ja dafs bei einigen in dieser Beziehung angestellten Versuchen der Leim eigentlich schon zu präexistiren schien. Die gegenwärtig gemachte Erfahrung scheint mit jener früheren zusammenzutreffen, denn nicht nur, dafs eine viel bedeutendere Menge Leim erhalten wurde, als das Zellgewebe des frischen Muskelfleisches ergiebt, so war auch nur kurze Zeit nöthig, um solchen zu erhalten, und es scheint fast, als habe ein gewisser Antheil der Muskelfaser selbst sich so modificirt, dafs sie durch Kochen in Leim verwandelt werden konnte. Der erhaltene Leim war, wurde auch vorher die Substanz mit Alkohol und schwach alkalischem Wasser behandelt, doch stets braun gefärbt, gelatinirte aber nach dem Erkalten der concentrirten heifsen Lösung und verhielt sich, zur Trockne gebracht, vollkommen wie Leim, der unter ähnlichen Bedingungen aus frischen leimgebenden Substanzen erhalten worden war.

Die eingetrocknete Muskelfaser des Schädels gab, wenn sie von vorne herein mit Aether behandelt wurde, kein *Fett*, sondern nur die schon oben erwähnten Substanzen. Jene des Unterschenkels des Kindes hingegen, ergab eine bräunliche Fettsubstanz, die mit Alkalien verseifbar war, mit deutlichem

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. L S. 151.

Digitized by Google

Fettgeruch verbrannte und eine geringe Menge einer Asche zurückliefs, die zum gröfsten Theile aus Chlornatrium bestand.

Die Menge dieses Fettes, fast 20 pC., ist ebenfalls gegen jene frischen Muskelfleisches, 9 pC., bedeutend vermehrt. Ob hier eine theilweise Bildung von Leichenfett Statt gefunden hat, und auf welche Weise in der Muskelsubstanz des Schädels sämmtliches Fett verschwunden ist, läfst sich nicht ermitteln, denn obgleich beide Körper von Korhammer durch Sand bedeckt aufgefunden würden, kann doch natürlich nicht bestimmt werden, ob beide auch vorher sich stets unter gleichen Verhältnissen befanden, ob z. B. der Körper des Erwachsenen nicht vielleicht längere Zeit im Freien gelegen hatte, und überhaupt sind die Bedingnisse, unter welchen sich Leichenfett bildet, auch noch zu wenig gekannt.

Von der im Wasserbade vollständig getrockneten Substanz des Schädels erhielt ich 6,4 pC. Asche, welche für 100,0 enthielt:

Chlornatrium	28,1
Schwefelsaures Alkali	7,9
Kohlensaures und etwas phosphorsaures Natron	24,9
Phosphorsaure Erden, Spur Eisen	39,1
	100,0.

Von den Aschen des frischen Muskelfleisches der Säugethiere überhaupt, unterscheidet sich die gegenwärtige, vorzugsweise durch den bedeutenden Gehalt an kohlensaurem Alkali, indem ich bei jenen nicht immer, und dann stets nur sehr wenig kohlensaure Salze gefunden habe, und zugleich dort das phosphorsaure Natron der überwiegende Bestandtheil war.

Ich habe schliefslich die Tibia des Kindes untersucht. Das Gewebe dieses Knochens verhielt sich unter dem Mikroscope vollkommen normal und wohl erhalten, und ich habe schon früher dasselbe bei sehr alten und selbst bei fossilen Knochen

Digitized by Google

gefunden. Die Zusammensetzung des Knochens war ebenfalls normal, und es war offenbar keine organische Substanz desselben verschwunden, sondern dieselbe war, wie es bei Kinderknochen meist der Fall ist, noch in gröfserer Menge vorhanden, als bei frischen Knochen der Erwachsenen.

Ich erhielt :

Phosphorsaure Kalkerde	58,0
Kohlensaure Kalkerde	5,2
Phosphorsaure Talkerde	3,3
Spuren von Kalkseife und der huminartigen Substanz	—
Knorpelsubstanz	33,5
	100,0.

Organische Substanz	33,5
Anorganische Substanz	66,5
	100,0.

Fluor fand sich, aber es konnte wegen zu geringer Menge des Materials quantitativ nicht bestimmt werden.

Ein Theil der Tibia und Fibula wurde mit verdünnter Salzsäure von der Knochenerde befreit und nach hinreichendem Auswaschen mit Wasser gekocht. Schon binnen zehn Minuten hatte sich der ganze Knochenknorpel gelöst und eine Glutinlösung gebildet, die, eingeengt, gelatinirte und zur Trockne gebracht, alle Erscheinungen des Leims zeigte.

Es war also auch hier der Leim entweder schon präexistirend, oder wenigstens die Bedingnisse der Leimbildung so gestellt, dafs dieselbe in ungewöhnlich kurzer Zeit Statt finden mufste.

Von Zeit zu Zeit werden menschliche Leichen aufgefunden, welche bisweilen durch Jahrhunderte der eigentlichen Fäulnifs widerstanden haben, ohne dafs eine künstliche Mumificirung Statt fand. Solche Körper sind öfters sehr verschiedenartigen äufseren Einflüssen ausgesetzt gewesen, bei denen nicht immer Luft und

Digitized by Google

Wasser ausgeschlossen war, und ich habe selbst früher mehrfache solche Erfahrungen gemacht.

Die Ursachen der Erhaltung solcher Körper sind, so viel ich weifs, bis jetzt nur wenig beachtet worden, vielleicht aber findet sich ein oder der andere Chemiker bewogen, in einem vorkommenden Falle seine Aufmerksamkeit auf diese Verhältnisse zu richten, und diefs war vorzugsweise der Zweckvorstehender Notiz, indem wohl mehrfache Erfahrungen nöthig sind, um genügende Aufschlüsse zu erhalten.

Ueber eine vortheilhafte Darstellung der Chromsäure, und ein eigenthümliches Verhalten derselben gegen die Schwefelsäure;

von Dr. *P A. Bolley.*

Das von **Fritzsche** angegebene Verfahren, Chromsäure aus einer heifsen Lösung des zweifach chromsauren Kalis mittelst englischer Schwefelsäure darzustellen, hat, was Ausbeute anbetrifft, entschiedenen Vorzug vor jeder andern der bisher gebrauchten Methoden.

Warington und **Böttger** haben dasselbe etwas abgeändert, weil sie das nach **Fritzsche** erhaltene Product nicht rein, sondern immer gewisse Mengen schwefelsauren Kalis enthaltend, fanden. Dieser Vorwurf ist gegründet; das Mittel der Abhülfe, was die genannten Chemiker anwenden, ist: nicht eine heifse, sondern eine bei gewöhnlicher Temperatur gemachte, gesättigte Lösung des zweifach chromsauren Kalisalzes, mit der gleichen bis anderthalbfachen Menge englischer Schwefelsäure zu mengen.

Von Fritzsche wird das Verhältnifs der Schwefelsäure zum doppelt chromsauren Kali nicht angegeben, die von Warington und Böttger vorgeschriebene Schwefelsäuremenge ist so auffallend grofs und vertheuert das Product in solchem Mafse, dafs es sich wohl der Mühe lohnen mochte, nach einem Verfahren zu suchen, das weniger Schwefelsäure koste.

Wenn auf 10 Mafstheile der in gewöhnlicher Temperatur gesättigten Salzlösung 12 — 15 Mafstheile englischer Schwefelsäure vorgeschrieben werden, so ist dieser grofsen Menge jedenfalls noch eine andere Rolle, als die *Zersetzung* des Salzes zugedacht, nämlich die der *Fällung* der ausgeschiedenen Chromsäure aus ihrer wässerigen Lösung.

Ich versuchte nun die beiden Wirkungen, welche die Schwefelsäure erfüllen soll, zu trennen und leitete, aus dem besonderen Verhalten derselben, das ich unten darzulegen habe, folgendes Verfahren als das beste ab.

Eine abgewogene Menge des sauren chromsauren Kalis wird in bei der Kochhitze gesättigte wässerige Auflösung gebracht, und dieser während des Kochens eine solche zuvor abgewogene Menge englischer Schwefelsäure zugesetzt, als nöthig ist, um mit dem Kali doppeltschwefelsaures Kali zu bilden. Die Mischung läfst man nun zum Erkalten ruhig stehen, wobei sie gröfstentheils zu einer körnigen rothen Masse erstarrt. Diese ist aber keineswegs Chromsäure, sondern schwefelsaures Kali mit anhängender Chromsäure, neben derselben findet sich eine ziemlich concentrirte Lösung von Chromsäure, welche ebenfalls etwas schwefelsaures Kali enthält. Die Masse wird umgerührt, um den körnigen Theil zum Absetzen zu bringen, und der aufgelöste Theil davon abgegossen. Die zurückgebliebene körnige Masse wird mehremal immer mit sehr kleinen Mengen kalten Wassers zerrührt, und was sich löste, davon abgegossen. Auf diese Weise erhält man in der Schale zuletzt ein orangegelb

Digitized by Google

gefärbtes schwefelsaures Kali mit nur wenig Chromsäure. Die meiste Chromsäure aber findet sich in den vereinigten Lösungen.

Diefs Verfahren beruht, wie man leicht einsieht, auf dem Verhältnifs, dafs doppelt schwefelsaures Kali, welches in der Kochhitze sehr leicht löslich (1 Theil in ½ Wasser), bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer gelöst wird, und dafs kaltes Wasser aus demselben meist nur Schwefelsäure mit wenig Kali, unter Zurücklassung einfach schwefelsauren Kalis aufnimmt, während die Chromsäure auch in kaltem Wasser aufserordentlich leicht sich lösen läfst. Die concentrirte Lösung der Chromsäure, die etwas schwefelsaures Kali und Schwefelsäure enthält, kann nun etwas eingedampft werden und aus ihr wird die Chromsäure durch Zusatz von englischer Schwefelsäure niedergeschlagen, ohne dafs bemerkbare Mengen des schwefelsauren Salzes *mit* niederfielen. Das schwefelsaure Kali ist nämlich in englicher Schwefelsäure, mehr aber noch in verdünnter Schwefelsäure ziemlich löslich. Die Chromsäure wird durch Abtröpfelnlassen auf einem mit Glassplittern locker verstopften Trichter and Trocknen auf porösen Thonplatten von der Flüssigkeit getrennt, und kann durch Wiederauflösen in Wasser und langsames Verdunsten in grofsen Krystallen ganz rein gewonnen werden. Dem Volum nach mag etwa auch die gleiche bis anderthalbfache Menge englischer Schwefelsäure gebraucht werden, allein die Lösung enthält viel mehr Chromsäure als bei Warington's Vorschrift. Die Ausbeute an Chromsäure auf die gleiche Menge Schwefelsäure ist also weit gröfser, beinahe im Verhältnifs der Zunahme der Löslichkeit des Kalisalzes in gewöhnlicher Temperatur und Kochhitze.

(Ein Gewichtstheil des Salzes braucht in der Kochhitze beinahe einen Gewichtstheil Wasser, und die Lösung kocht bei 103 C., bei 18° C. braucht es die zehnfache Wassermenge.)

Wenn bei dieser Methode an Schwefelsäure erspart, dagegen das chromsaure Kali nicht so vollständig benutzt wird

Digitized

wie in den andern, so thut diefs derselben unter dem Gesichtspunkt der Kosten nicht Eintrag. Sämmtliche Rückstände nämlich, sowohl das feste chromsäurehaltige schwefelsaure Kali, als die von der Chromsäure abgelaufene saure Flüssigkeit, lassen sich sehr gut noch zur Sauerstoffdarstellung benützen. Hierbei ist nur nöthig, die Säure zuvor etwas abzudampfen, weil sie in zu sehr verdünntem Zustande nicht zerlegend auf die Chromsäure wirkt, wenn sie mit dieser erhitzt wird. Böttger giebt zwar an, dafs die abfallende Schwefelsäure sich zur Reinigung des Phosphors vom Phosphoroxyd gebrauchen lasse, eine Verwendung, die aber seltener vorkommt, als die Sauerstoffbereitung.

Sämmtliche angeführte Methoden der Chromsäurebereitung aus ihrem Kalisalz, verführen leicht zum Glauben, die Chromsäure sey in englischer Schwefelsäure unlöslich, weil sie durch dieselbe aus ihrer wässerigen Lösung sich niederschlagen läfst; diefs ist jedoch nicht der Fall.

Englische Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur beträchtige Mengen von Chromsäure auf. Wird Schwefelsäure (SO_3, HO) auf krystallisirte Chromsäure geschüttet, so färbt sie sich ziemlich schnell dunkelgelb und wird zuletzt ganz tiefbraun und undurchsichtig durch aufgelöste Chromsäure.

Den Aufschlufs zu diesem scheinbar widersprechenden Verhalten fand ich bald, indem ich der Auflösung der Chromsäure in englischer Schwefelsäure einige Tropfen Wasser zusetzte. Die Chromsäure wurde schnell ausgeschieden.

Wenn somit dargethan war, dafs die Chromsäure aus ihrer *wässerigen* Lösung mittelst Schwefelsäure, aus ihrer *schwefelsauren* Lösung aber mittelst Wasser niedergeschlagen werden kann, so mufste gefolgert werden, dafs ein Verhältnifs zwischen Schwefelsäure und Wasser vorhanden sey, in welchem die Chromsäure nicht löslich ist.

Diefs Verhältnifs aufzufinden, war der Zweck einer Reihe

von Versuchen, die in doppelter Weise ausgeführt wurden. Eine abgewogene Lösung von Chromsäure in wässeriger Schwefelsäure (der Gehalt an Chromsäure, sowie der an wasserfreier Schwefelsäure, war durch vorausgegangene Proben ermittelt worden), wurde so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis die über dem rothen ausgeschiedenen Pulver stehende Flüssigkeit möglichst entfärbt und nichts mehr ausgeschieden wurde, und dann das zugesetzte Wasser durch neue Wägung bestimmt. Oder es wurde eine Menge der schwefelsauren Chromsäurelösung, worin weder Chromsäuregehalt, noch Schwefelsäuregehalt bekannt waren, abgewogen, nachdem, wie oben, Wasser zugetröpfelt worden war, bis der Niederschlag nicht mehr zu- und die Färbung der Flüssigkeit nicht mehr abnahm, der ganzen Mengung etwas Weingeist zugegeben, wodurch ganz schnell unter Aldehyd- und Essigsäurebildung die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt wurde, mit Ammoniak letzteres gefällt, filtrirt, der Rückstand geglüht und gewogen, das Filtrat aber mit Chlorbarium versetzt und aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure berechnet. Die aus dem Chromoxyd berechnete Chromsäure addirt zur Schwefelsäure, vom Gewicht der ganzen Mischung abgezogen, ergab den Wassergehalt.

Das Resultat dieser Versuche war, dafs der Wassergehalt der Schwefelsäure der Formel SO_3, 2 HO ganz nahe kam.

Nachdem diefs Ergebnifs gewonnen war, wurde eine verdünnte Schwefelsäure nach der Formel : SO_3, 2 HO hergestellt und geprüft, ob Chromsäure sich in ihr löse oder nicht. Es zeigte sich, dafs in einer solchen Flüssigkeit die Chromsäure weit schwerer löslich war als in der englischen Schwefelsäure, obschon mir nicht gelang, die über der Chromsäure gestandene verdünnte Schwefelsäure so hell zu erhalten, wie sie bei obigen Fällungen sich ergab. Ganz kleine Mengen Wassers bewirkten indefs schnelle Entfärbung und Wiederfällung der geringen Menge gelöster Chromsäure.

Digitized by Google

Hier folgen die Zahlenergebnisse dieser Versuche :

I. 0,69 Grm. Chromsäure und 11,840 englischer Schwefelsäure von 79 pC. = 9,3536 wasserfreier Säure und 2,4864 Wasser, brauchte zur vollständigen Fällung 2,300 Grm. Wasser.

II. 1,93 Grm. Chromsäure und 31,957 Schwefelsäure (79 pC.) = 25,246 wasserfreier Säure und 6,711 Wasser, brauchte 6,400 Grm. Wasserzusatz.

III. Eine mit Wasser gefällte Chromsäurelösung wog 6,323 Grm. und ergab 0,452 Chromoxyd und 11,712 schwefelsauren Baryt.

In I. ist enthalten in 14,1400 Grm. wässeriger Schwefelsäure 4,786 = 33,9 pC. Wasser.

In II. ist enthalten in 38,357 Grm. wässeriger Schwefelsäure 13,111 = 34,1 pC. Wasser.

In III. entspricht der schwefelsaure Baryt 4,020 Schwefelsäure
» » das Chromoxyd 0,584 Chromsäure.
4,604.

Die Summe beider vom Gesammtgewicht der Mischung abgezogen 6,323
4,604
bleibt 1,719 Wasser, also

5,739 Grm. wässerige Schwefelsäure enthalten 1,719 = 29,9 pC. Wasser.

Der Wassergehalt der zweifach gewässerten Schwefelsäure beträgt aber 31 pC.

Denkt man sich die Lösung der Chromsäure in englischer Schwefelsäure als nach der Formel : SO_3, H O + x Cr O_3 bestehend, so wird Cr O_3 ausgeschieden, wenn 1 At. Wasser hinzutritt. Es ist aber noch ein zweites Verhalten der Chromsäure zur Schwefelsäure, dessen ich zu erwähnen habe.

Digitized by Google

In **Berzelius** Jahresbericht für 1840 und in L. **Gmelin's** Handbuch, wird aus Versuchen von **Fritzsche**, **Plantamour** und **Hagen** gefolgert, dafs eine chemische Verbindung zwischen Schwefelsäure und Chromsäure nicht existire, und dafs die von **Gay-Lussac** für SO_3, $Cr\ O_3$ gehaltenen rothen, nadelförmigen Krystalle nur Chromsäure mit mechanisch anhängender Schwefelsäure seyen. Es ist jedoch unzweifelhaft, dafs eine Verbindung von Schwefelsäure mit Chromsäure wirklich vorhanden ist, wenn sie auch in Zusammensetzung und Aussehen mit dem von **Gay-Lussac** untersuchten Körper nichts gemein hat.

Wenn man krystallisirte Chromsäure in englische Schwefelsäure nach und nach einträgt und das Gemisch in einem wohlverschlossenen Glase zur vollständigeren Lösung der Chromsäure längere Zeit schüttelt, so trifft man nach einiger Zeit einen Punkt, wo sich keine Chromsäure mehr löst, wo aber die anfangs ölartige, dunkelbraune Flüssigkeit eine okergelbe Farbe und breiartige Consistenz annimmt. Es ist mir auch schon vorgekommen, dafs die einen Tag stehen gebliebene Lösung hellbraun mit einem Stich in's Olivengrüne und durchweg körnig wurde. Die beiden Formen unterscheiden sich gewifs nur durch langsamere oder schnellere Ausscheidung der festen Substanz. Der Farbenwechsel und das Erstarren giebt wohl schon Berechtigung zur Vermuthung, dafs eine chemische Vereinigung der Stoffe Statt gefunden habe. Der okergelbe Brei wird, an die Luft gebracht, durch Feuchtigkeitsaufnahme sehr schnell roth, so dafs es ziemlich schwer ist, ihn in unverändertem Zustand zu erhalten. Es geht mit demselben, durch die Feuchtigkeit der Luft, das Nämliche vor, was mit der Lösung der Chromsäure in Schwefelsäure durch Wasserzusatz erfolgt — Ausscheidung der Chromsäure mit ihrer ursprünglichen hochrothen Farbe. Eine zweite Substanz von solch' energischem Anziehungsvermögen für Wasser möchte es kaum geben, und es ist nicht unmöglich, dafs sie wegen dieser Eigenschaft Anwendung findet, zumal da

Digitized by Google

die geringste Menge aufgenommenen Wassers dem Auge direct erkennbar sich zeigt. Eben ihrer hygroscopischen Eigenschaft willen ist es aber auch schwierig, dieselbe zur quantitativen Analyse zu bringen. Recht schnell zwischen poröse Thonplatten gebracht und diese mit Tüchern umwickelt, gewinnt man aus der breiigen Masse ein schmutziggelbes Pulver, das ziemlich trocken, aber durch Liegen an offener Luft schnell feucht und roth wird. Von diesem Pulver wog ich eine gewisse Menge in einem trocknen, tarirten, verschlossenen Glascylinderchen ab.

0,890 Grm. Substanz gaben, nach obiger Weise untersucht :

$$0{,}326\ Cr_2O_3 = 0{,}422\ CrO_3 \text{ und}$$
$$1{,}12\ BaO, SO_3 = \underline{0{,}382\ SO_3}$$
$$0{,}804.$$

Diefs abgezogen von :

$$0{,}890$$
$$\underline{0{,}804}$$
$$0{,}086 \text{ Wasser.}$$

In Procenten beträgt diefs :

$$47{,}4\ CrO_3$$
$$42{,}8\ SO_3$$
$$\underline{9{,}7\ HO}$$
$$99{,}9.$$

Eine Verbindung nach der Formel : $SO_3, HO + CrO_3$ würde in 100 Theilen enthalten :

$$51{,}4\ CrO_3$$
$$39{,}6\ SO_3$$
$$\underline{8{,}1\ HO.}$$
$$99{,}1.$$

Bedenkt man, dafs bei dem auf angegebene Weise unvollständigen Trocknen, etwas englische Schwefelsäure anhängen bleiben mufste, so ist das Abweichen der gewonnenen Resultate von der theoretischen Zusammensetzung erklärt.

Dafs — dieser Einwurf könnte gemacht werden — alles Wasser mechanisch und zufällig sey, ist aus Gründen des Verhaltens der Verbindung gegen Wasser widerlegt. Ich glaube der Thatsache, *dafs* eine Verbindung beider Säuren vorhanden ist, mehr aber noch der Art, in welcher sie miteinander verbunden sind, einige Wichtigkeit beilegen zu dürfen.

Weil 1) die Chromsäure, unter den Metallsäuren, die nach der Formel : $R\ O_3$ zusammengesetzt sind, nicht mehr als Ausnahme, wegen Unverbindbarkeit mit stärkern Säuren dasteht.

Weil 2) hier ein Beispiel gegeben ist, in welchem sicherer als in andern Fällen feststeht, dafs eine hydratische Säure sich mit einer wasserfreien Basis verbindet. Es läfst sich, nach meinem Dafürhalten, aus dem Verhalten der Verbindung gegen Wasser, und aus dem Verhalten der Lösung von Chromsäure in Schwefelsäurehydrat gegen Wasser nicht so leicht die Formel :

$$SO_3,\ Cr\ O_3 + H\ O \text{ als die } SO_3,\ H\ O + Cr\ O_3$$

ableiten, d. h. es ist schwer anzunehmen, das erste Atom Wasser trete gegen die Schwefelsäure in ein anderes Verhältnifs, nachdem sie mit Chromsäure sich verbunden hat, es gehöre zu dem Salz SO_3, $Cr\ O_3$ als ganzem, wie es in andern gewässerten Salzen angenommen wird.

Weil 3) die Chromsäure sich als eine so schwache Basis verhält, dafs sie aus ihrer Verbindung mit Säure schon durch Wasser vollkommen ausgeschieden wird.

Und endlich 4) weil es das zweite Atom des mit Schwefelsäure verbundenen Wassers ist, das durch einen, basische Rolle spielenden Körper vertreten wird, und umgekehrt diesen verdrängt. Ich erwähne der letztern Thatsache, als schwer verträglich mit Graham's Ansicht über dieses zweite Atom Wasser, das nach ihm in einer gewissen Reihe von Salzen (Doppelsalzen) die Stelle eines Salzes vertreten soll, und Halbydrat- oder salinisches Wasser benannt wurde.

Zum Schlusse bemerke ich, dafs die Lösung der Chromsäure

Digitized by Google

in englischer Schwefelsäure als oxydirendes Mittel jedem andern vorzuziehen ist; die Wirkung derselben auf Zucker oder Weingeist ist wenigstens so vollkommen und schnell eintretend, dafs sich ersterer, in nicht zu grofser Menge zugesetzt, ganz vollständig in Kohlensäure und Wasser verbrennen läfst (ich machte Versuche mit dem Apparat von Will und Fresenius für Alkalimetrie, und fand immer einen Kohlensäuregehalt, der dem theoretischen sehr nahe kam, und dafs der Rückstand nicht Zuckerkohle oder eine humusähnliche Substanz enthielt) während je nach der Menge und dem Verdünnungszustande, der Weingeist beliebig in Aldehyd oder Essigsäure verwandelt werden kann, eine Umwandlung, die, weil sich augenblicklich das Reductionsproduct durch das Auge, das Oxydationsproduct aber durch den Geruch erkennen läfst, als ein sehr instructiver Collegienversuch angeführt zu werden verdient.

Analyse einiger Pflanzenàschen;
von *E. Ruling*.

Ohne Zweifel ist es für die Agrikultur von grofsem Nutzen, die Bestandtheile der verschiedenen Bodenarten, sowie der darauf vorzugsweise gedeihenden Kulturpflanzen genau zu kennen, und es sind defshalb Bodenanalysen und die Untersuchung der anorganischen Bestandtheile von verschiedenen Gewächsen, besonders der Kulturpflanzen, in neuerer Zeit häufig Gegenstand chemischer Beschäftigung geworden.

Der grofse Nachtheil, den die Unkräuter auf die Ergiebigkeit der Felder ausüben, ist allgemein bekannt, und es gewährt gewifs Interesse, auch die Bestandtheile dieser Gewächse näher

Digitized by

kennen zu lernen; ich habe daher, durch Hrn. Prof. Liebig veranlafst, die Untersuchung der Aschen einiger Unkräuter, so wie die des Bodens, von dem ich sie gesammelt habe, unternommen. Die Resultate erlaube ich mir hier mitzutheilen; sie zeigen, dafs die Unkräuter in der That dem Boden eine sehr grofse Menge der den Pflanzen wesentlichen Bestandtheile entziehen und constatiren daher die Schädlichkeit derselben.

Zur Analyse wählte ich die im Getreide so häufig vorkommende Kornrade (Agrostemma Githago L.), die Kornblume (Centaurea Cyanus L.), die Feldkamille (Matricaria Chamomilla L.), die Ackerkamille (Anthemis arvensis L.). Aufserdem füge ich noch die zugleich mit vorgenommenen Analysen der Aschen vom Schöllkraute (Chelidonium majus L.) und Calmus (Acorus Calamus L.) bei.

Die Kornblume und die Kamille Nro. I. sind in der Nähe von Giefsen auf einem mit Rübsamen (Brassica Napus L.) bestellten Felde gesammelt, dessen Boden in der Tiefe von zwei Fufs, nach einer damit angestellten quantitativen Untersuchung folgende Bestandtheile enthielt :

Kieselsäure . .	85,02
Eisenoxyd . .	3,32
Thonerde . .	6,20
Kalk	0,42
Bittererde . .	0,14
Kali	2,84
Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Mangan	Spuren
Glühverlust . .	0,06
	100,00.

Die Kornrade, die Ackerkamille und die Kamille Nro. II. waren von einem mit Roggen (Secale Cereale) bebauten Felde, ebenfalls in der Nähe von Giefsen gesammelt, der zwei Fufs tief ausgegrabene Boden desselben zeigte nachstehende Bestandtheile :

Kieselsäure .	68,060
Eisenoxyd . .	8,962
Thonerde . .	17,920
Kalk	0,430
Bittererde . .	0,133
Kali	2,952
Chlor . . .	0,016
Phosphorsäure / Schwefelsäure	Spuren
Glühverlust .	1,527
	100,000.

Sämmtliche zur Einäscherung verwendeten Pflanzen, wurden im blühenden Zustande gesammelt, nahe über der Wurzel abgeschnitten (mit Ausnahme von Calmus, der mit der vorher geschälten Wurzel eingeäschert wurde) von anhängendem Staub sorgfältig gereinigt, scharf getrocknet und in einem thönernen Muffelofen verbrannt. Die so erhaltenen Aschen in einer Platinschale nochmals gelinde geglüht, gaben nach der von **Fresenius** und **Will** in diesen Annalen Bd. L angegebenen Methode analysirt, die hier folgenden Resultate :

Aschenbestandtheile nach Abzug von Kohle und Sand.	Matricaria Chamomilla Nr. I.	Matricaria Chamomilla Nr. II.	Anthemis arvensis.	Centaurea Cyanus.	Agrostemma Githago.	Chelidonium majus.	Acorus Calamus.
Aschenprocente	8,51	9,69	9,66	7,32	13,20	6,85	6,90
Kali	25,490	32,386	30,577	36,536	22,865	33,111	32,926
Chlorkalium	18,493	14,257	7,152	11,880	7,554	3,398	14,657
Chlornatrium	—	—	—	—	—	—	2,838
Kalk	19,104	16,421	16,009	15,487	29,266	23,372	11,479
Magnesia	4,942	4,787	3,666	4,561	6,146	5,065	7,709
Manganoxyduloxyd	—	—	—	—	—	—	1,418
Phosphorsaur. Eisen	2,396	2,396	4,770	2,344	1,800	1,800	2,768
Phosphorsäure	5,113	7,805	9,941	6,593	6,649	15,107	12,341
Schwefelsäure	4,986	4,342	4,604	2,695	2,387	2,248	5,059
Kohlensäure	17,000	15,200	14,300	15,000	18,600	14,200	5,400
Kieselsäure	1,653	1,529	6,800	3,291	2,389	1,410	2,398
	99,177	99,123	97,819	98,387	97,656	99,711	98,993

Analyse der Asche des Holzes und der Rinde der Linde (Tilia europaea);

von *Lud. Hoffmann* aus Speier.

Die Linde, von der etwa 10 — 12 Zoll dicke Aeste zur Einäscherung verwendet wurden, wuchs in der Nähe von Giefsen. Die Analyse selbst wurde unter der Leitung von Hrn. Prof. Will ausgeführt.

Directes Ergebnifs der Analyse in 100 Theilen:

	Rinde.	Holz.
Kali	11,934	27,863
Natron . . .	3,348	4,074
Kalk	44,951	23,293
Bittererde . .	5,939	3,227
Chlornatrium .	1,632	1,160
Eisenoxyd . .	0,914	6,207
Phosphorsäure .	2,969	3,774
Schwefelsäure .	0,553	4,129
Kieselerde . .	1,679	4,098
Kohlensäure . .	23,407	16,119
Kohle etc. . .	2,885	6,139
	100,211	100,137.

Nach Hinweglassung der unwesentlichen Bestandtheile:

	Rinde.	Holz.
Kali	16,144	35,802
Natron . . .	4,529	5,235
Kalk	60,811	29,930
Bittererde . .	8,035	4,147
Chlornatrium .	2,208	1,491
Eisenoxyd . .	1,237	7,975
Phosphorsäure .	4,017	4,849
Schwefelsäure .	0,748	5,305
Kieselerde . .	2,271	5,266
	100,000	100,000.

Gehalt zweier englischer Biere an Kohlensäure, Alkohol und Malzextract.

Hr. Prof. Liebig hatte die Güte, zwei ihm zugekommene, mit »*Burton Ale* und *Pale Ale*« bezeichnete englische Biersorten mir zu übergeben, welche ich durch Hrn. Ludw. Hoffmann aus Speier auf ihren Gehalt untersuchen liefs. Die Resultate dieser Untersuchung sind in nachstehender Uebersicht enthalten:

a) *Burton Ale.*

Specifisches Gewicht = 1,0469 bei 12° C.

	Gewicht nach der Berechnung.	Gewicht nach der Berechnung mit den alkoholometrischen Tabellen.	Gewicht nach der Elementaranalyse.	Gehalt an Volumen.	Aus der Differenz des alkoholhaltigen und alkoholfreien Biers.
Kohlensäure	0,0389			0,2210	
Alkohol	(6,622)	5,8830	6,6220		7,0
Malzextract	14,9674				14,5
Wasser	78,3717				
	100,0000				

b) *Pale Ale.*

Specifisches Gewicht = 1,0088 bei 11° C.

	Gewicht nach der Berechnung.	Gewicht nach der Berechnung mit den alkoholometrischen Tabellen.	Gewicht nach der Elementaranalyse.	Gehalt an Volumen.	Aus der Differenz des alkoholhaltigen und alkoholfreien Biers.
Kohlensäure	0,0667			0,3650	
Alkohol	(5,5700)	5,6540	5,5700		6,0
Malzextract	4,6210				4,5
Wasser	89,7423				
	100,0000				

Der Kohlensäuregehalt wurde durch Einleiten des sich beim Kochen einer gewogenen Menge des Biers entwickelnden Gases in Barytwasser und Wägen des gebildeten kohlensauren Baryts ausgemittelt. Den Gehalt an Alkohol fand man, indem das Bier

in einem Destillationsapparat mit langer aufsteigender und dann wieder abwärts gebogener Kühlröhre längere Zeit im Sieden erhalten wurde. Das aus einem starken Alkohol bestehende Destillat wurde der Elementaranalyse unterworfen und aus dem gefundenen Kohlenstoff die Menge des absoluten Weingeistes berechnet. Zur Controlle wurde noch das specifische Gewicht dieses Alkohols ausgemittelt, was, wie aus der Tabelle ersichtlich, ein Resultat gab, das mit dem aus dem Kohlenstoffgehalt der Flüssigkeit berechneten gut übereinstimmt.

H. Will.

Reinigung des Uranoxyds von Nickel, Kobalt und Zink.

Nachdem das Uranoxyd, bei seiner Darstellung aus dem Uranpecherz, so weit gereinigt ist, dafs man es in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst hat, mischt man zu dieser Auflösung allmälig und vorsichtig Ammonium-Sulfhydrat, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Hierdurch werden Nickel, Kobalt und Zink vollständig abgeschieden, ohne dafs Uran mitgefällt wird.

W.

Digitized by Google

Berichtigungen.

Bd. LIV S. 371 in der Notiz von Wöhler und Liebig über ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs Z. 5 v. u. lese man »Cyanursäure« statt Cyansäure.

Bd. LVI S. 18 Z. 3 v. u. lese man »Nitrohydurilsäure« statt Hitrohydurilsäure.

Ausgegeben den 22. November 1845.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LVI. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahre 1845 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A) Physik.

Ueber Endosmose.

Wenn zwei Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand getrennt sind, welche von denselben in verschiedenem Grade benetzt wird, wenn ferner eine chemische Anziehung zwischen beiden Flüssigkeiten Statt findet, so bemerkt man immer, dafs beide, indem sie ihren Weg durch die poröse Scheidewand nehmen, zu einander überfliefsen, jedoch so, dafs die Masse der Flüssigkeit überhaupt auf einer Seite der porösen Wand sich vermehrt, auf der andern sich vermindert; indem desto gröfsere Mengen einer Flüssigkeit die Wand durchdringen, je vollkommener flüssig jene ist und je stärker sie die Wand benetzt. Thierische Blase mit Weingeist gefüllt und in Wasser getaucht, schwillt bis zum Zerplatzen an, indem das Wasser leicht Eingang, der Weingeist dagegen, welcher die Blase nur höchst

Digitized by Google

unvollkommen benetzt, nur in geringem Maſse Ausgang durch dieselbe findet. Die chemische Anziehung zwischen Wasser und Weingeist überwindet in diesem Falle die Cohäsionskraft des thierischen Gewebes. Diese und ähnliche Erscheinungen hat Dutrochet beobachtet und mit dem Namen *Endosmose* belegt, während er das Austreten der schwächer benetzenden Flüssigkeit *Exosmose* nannte. Dutrochet beobachtete diese Erscheinungen an verschiedenen Flüssigkeiten und fand, daſs die Endosmose mit steigender Temperatur rascher und in höherem Grade eintritt.

Matteuci und Cima *) haben neuerdings eine Reihe von Beobachtungen über Endosmose angestellt, welche vorzüglich zum Zweck hatten, die Verschiedenheiten kennen zu lehren, welche die Endosmose durch thierische Häute darbietet, die von verschiedenen Körpertheilen hergenommen sind, und wenn diese ihre innere oder äuſsere Seite abwechselnd der einen oder andern Flüssigkeit zukehren. — Die genannten Naturforscher schlossen zwei gleichweite Röhren mit der zu prüfenden Haut, so daſs bei der einen Röhre die innere Seite, bei der andern die äuſsere Seite der Haut nach Auſsen gekehrt war; beide Röhren wurden mit einer der vier Flüssigkeiten, auf welche sich die Untersuchung erstreckte, nämlich mit *Zucker*lösung, *Eiweiſs*lösung, *Gummi*lösung oder *Alkohol* gefüllt und in ein und dasselbe Gefäſs mit destillirtem Wasser eingetaucht und zwar so weit, daſs im Anfang des Versuches inneres und äuſseres Flüssigkeitsniveau gleichstanden. Bei Weitem in den meisten Fällen erhöhte sich das Niveau in den Röhren durch Endosmose des reinen Wassers und wurde nach 1 bis 3 Stunden stationär. — Ein anderer Apparat, den die genannten Gelehrten mit Nutzen anwendeten, zeichnet sich dadurch aus, daſs er die doppelte Wirkung der Endosmose

*) Ann. de Chim. et de Phys. Tome XIII, pag. 63.

Digitized by Google

zu beobachten gestattet. Zwei Kapseln, welche beide mit siebförmig durchlöcherten Böden versehen waren, konnten, nachdem sie mit den beiden, dem Versuche dienenden Flüssigkeiten gefüllt waren, so übereinander geschoben werden, dafs die thierische Haut zwischen den beiden siebförmigen Böden fest gepackt lag, und als Scheidewand für beide Flüssigkeiten diente. Aus beiden Kapseln aber erhoben sich Glasröhren von gleicher Weite, bis zu gleicher Höhe mit den betreffenden Flüssigkeiten gefüllt, an welcher man einerseits das Steigen, andererseits das Fallen des Niveaus nach vollständig eingetretener Wirkung der Endosmose beobachten konnte. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 12 bis 15° C. angestellt.

Die erste Versuchsreihe ward mit der Haut des Frosches, des Aals und des Krampffisches (Torpille) angestellt und die folgende Tafel enthält die Resultate einiger dieser Versuche, indem die unter I enthaltenen Zahlen iedesmal angeben um wie viel Millimeter das Niveau der hier genannten Flüssigkeiten durch Endosmose des reinen Wassers stieg, wenn die innere Seite der Haut jenen Flüssigkeiten zugekehrt war; die unter II enthaltenen Zahlen geben das Steigen des Niveaus für die umgekehrte Lage der Haut.

	Froschhaut.		Aalhaut.		Haut des Krampffisches.	
Flüssigkeit.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Gummilösung	16	32	17	20	6—18	30
Zuckerlösung	24	36	20	30	2	80
Eiweifslösung	12	24	4	8	13	26
Alkohol	12	24	10	20	20	50

Bei allen diesen Versuchen wurden die Häute in frisch präparirtem Zustande angewendet, und wie wesentlich dieser Umstand in Beziehung auf das Resultat der Beobachtung ist, zeigt die folgende Versuchsreihe, welche mit der Haut des Krampffisches und mit Alkohol angestellt wurde. Die Zahlen unter I und II haben wieder dieselbe Bedeutung wie oben

I.

	mm
Erhöhung des Niveaus in der 1. Stunde	17
" " " " " 2. "	3
" " " " " 3. "	0
Erniederung " " " " 4. "	3

II.

	mm
Erhöhung des Niveaus in der 1. Stunde	25
" " " " " 2. "	25
" " " " " 3. "	25
" " " " " 4. "	25

Die Frosch- und Aalhaut zeigte bei längerer Dauer des Versuchs ein ähnliches, jedoch viel unregelmäſsigeres Verhalten. Um das Verhältniſs der Stärke der Endosmose bei Anwendung der drei genannten Häute und der vier oben genannten Flüssigkeiten auszumitteln, wurden drei gleichweite Röhren mit den Häuten in gleicher Lage geschlossen und in denselben Behälter mit destillirtem Wasser eingetaucht. Die Versuche ergaben :

	Zuckerwasser.	Eiweiſslösung.	Gummilösung.	Alkohol.
Haut des Aals	15mm	8mm	6mm	55mm
" " Frosches	25 "	15 "	22 "	80 "
" " Krampff.	100 "	30 "	120 "	35 "

Man sieht, daſs die Endosmose bei den drei Häuten und für verschiedene Flüssigkeiten nicht in gleichem Verhältniſs wächst oder abnimmt. Die Flüssigkeiten ordnen sich nach der Stärke der Endosmose

1) für die Haut des Krampffisches : Gummilösung, Zuckerlösung, Alkohol, Eiweiſslösung;

2) für Froschhaut : Alkohol, Zuckerlösung, Gummilösung, Eiweiſslösung;

3) für Aalhaut : Alkohol, Zuckerlösung, Eiweiſslösung, Gummilösung.

Die zweite Versuchsreihe stellten Matteuci und Cima mit der Magenhaut des Schafes, der Katze, des Hundes, mit der Kropfhaut eines jungen Huhns und mit der Urinblase des Ochsen

Digitized by Google

an. Sie erhielten die folgenden Resultate, wo die Zahlen unter I und II wieder dieselbe Bedeutung wie oben haben.

	Magenhaut des Schafes, I.		der Katze, I.		des Hundes, I.		Kropfh. eines jungen Huhns. I.		Urinblase d. Ochsen I.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Alkohol	10	88	2	22	16	24	24	11	37	59
Zuckerlösung	56	72	30	15	68	8	48	43	133	72
Eiweifslösung	35	22	—	—	—	—	gleiche	Erhöh.	0	0
Gummilös.	schwach ohne vorherrsch. Richt.		38	14	—	—	„	„	18	52

Die Kropfhaut des jungen Huhns giebt merkwürdigerweise bei Anwendung von Alkohol anstatt einer Endosmose von Wasser, eine Exosmose von Weingeist. Die Zahlen 24 und 11 geben das Sinken des Weingeistniveaus für die beiden Lagen der Haut an.

Uebersieht man die bis dahin mitgetheilten Resultate, so findet man, dafs im Allgemeinen für jede Membran und in Beziehung auf zwei bestimmte Flüssigkeiten in einer Lage, eine stärkere Endosmose eintritt, als in der andern, dafs für die äufsern Deckhäute des thierischen Körpers meist die Endosmose von Innen nach Aufsen kräftiger ist, dafs bei den inneren Häuten, wie bei den Magenhäuten, der Urinblase, die Richtung der stärkern Endosmose mit den Flüssigkeiten wechselt.

Die obengenannten Gelehrten suchten noch den Einflufs der Austrocknung und Fäulnifs der Häute auf die Endosmose auszumitteln, erhielten jedoch, wie sich aus der Natur dieser Versuche erwarten liefs, sehr schwankende Resultate; nur so viel stellte sich mit Bestimmtheit heraus, dafs die Fäulnifs einen wesentlichen Einflufs auf die Endosmose äufsert, so dafs z. B. die Verschiedenheit der Lage der Haut gegen die Flüssigkeit, welche bei frischem Zustande der Membran die Stärke der Endosmose wesentlich bedingt, bei eingetretener Fäulnifs gar nicht mehr einwirkt. — Matteuci und Cima sind der Ansicht, dafs es sich

der Mühe verlohnen möchte, die Stärke der Endosmose durch Häute von Thieren zu untersuchen, welche kurz zuvor irgend einer besondern Behandlung, als besonders reichlicher oder sehr sparsamer Ernährung etc. ausgesetzt wurden.

Wenn die Endosmose von reinem Wasser zu einer Kochsalzauflösung in einem Falle gröfser ist, als in einem andern, so kann diefs entweder daher rühren, dafs im ersten Falle mehr Wasser eingetreten, oder daher, dafs im zweiten mehr Salzlösung ausgetreten ist. Die Versuche, welche Matteuci und Cima mit Frosch- und Aalhaut mit Kochsalzlösung und destillirtem Wasser angestellt haben, begründete bei diesen Gelehrten die Ansicht, dafs die Wasserendosmose constant, die Exosmose der Kochsalzlösung bei Anwendung von Aalhaut aber stärker gewesen sey. Sie fanden nämlich, dafs in dem Falle, wo die Endosmose sich für die äufsere Beobachtung am stärksten darstellte, die Kochsalzlösung in der Röhre am wenigsten verdünnt worden war, und das destillirte Wasser weit weniger Kochsalz aufgenommen hatte, als in dem Falle, wo die Endosmose am Geringsten war.

Ueber specifisches Gewicht.

Die Dichte des Eises in niederen Temperaturen. Die ältere Ansicht von Muschenbroek und Mairan, dafs das Eis sich in der Kälte ausdehne, war im Jahre 1807 von Heinrich beseitigt worden, der aus der gemessenen Zusammenziehung eines Eiscylinders einen Zusammenziehungscoeff. = 0,000024 für 1° C. fand. Der Umstand, dafs Polzholdt aus seinen in neuerer Zeit angestellten Versuchen berechnen zu können glaubte, dafs das Eis in der That sich in der Kälte ausdehne und dafs er unverzüglich Anwendung von diesem Schlusse auf eine neue Gletschertheorie machte, veranlafste mehre Physiker, diesen Gegenstand aufs Neue in Betracht zu ziehen. W. Struve machte mit Recht darauf aufmerksam, dafs schon das Zerreifsen der Eisdecke

der Flüsse und das Zurückweichen derselben am Ufer mit zunehmender Kälte unwiderleglich die Zusammenziehung des Eises in der Kälte beweise. Er findet aus einer Reihe von Versuchen, die mit luftfreien Eiscylindern angestellt wurden, als Zusammenziehungscoefficienten = 0,000053 für 1° C. Zuverlässiger scheinen die Resultate von Brunner *) zu seyn, welche dieser durch hydrostatische Wägungen von ganz luftfreiem Eise in Terpentinöl und Steinöl bei niederen Temperaturen erhalten hat. Das angewendete Eisstück war aus ganz dichtem blasenfreiem Flufseise herausgeschlagen, es wurde an einem Haare an der hydrostatischen Wage aufgehängt und konnte 24 Stunden in das Terpentinöl und das Steinöl eingetaucht bleiben, ohne an Gewicht zu verlieren. Die Wägungen wurden zwischen den Temperaturen 0° und 22° C. vorgenommen und die Dichte der Flüssigkeiten bei diesen Kältegraden durch hydrostatische Abwägung desselben Glasstückes in denselben gemessen. Ein Gegenversuch mit einem Thermometer, dessen Kugel in Eis eingefroren war, zeigte dafs das Eis in weniger als 3 Minuten die Temperatur der umgebunden Flüssigkeit annahm. Als specifisches Gewicht des Eises bei 0° ergab sich = 0,9180, während Berzelius 0,916, Thomson 0,92, Dumas 0,950 und Heinrich 0,905 angenommen hatten. Die Beobachtungen zeigten ferner, dafs das Eis in der Kälte sich vollkommen regelmäfsig zusammenziehe und dafs der Zusammenziehungscoefficient = 0000375 = $\frac{1}{26700}$ gröfser als der aller übrigen festen Körper sey. Es berechnet sich hiernach die Dichte des Eises folgendermafsen:

0° C.	0,91800	15° C.	0.91968
5° „	0,91856	20° „	0,92025
10° „	0,91912		

Merkwürdig ist, dafs, während das feste Wasser sich in der

*) Ann. de Chim. et de Phys. Tome XIV, pag. 369.

Digitized by

Kälte zusammenzieht, das flüssige sich, wie Despretz fand, bis zur Temperatur von — 20° ausdehnt. Brunner fand gelegentlich der angeführten Beobachtungen, dafs das Eis in Terpentinöl bei 1°,5 C. anfange sich aufzulösen, während es in Alkohol selbst bei der gröfsten künstlichen Kälte sich auflöst, in Steinöl dagegen bis zu 0° unauflöslich ist, und er glaubt, dafs man durch die Beobachtung des Temperaturgrades, bei welcher die Auflösung beginnt merklich zu werden, ein Mittel habe, den Grad der Auflöslichkeit solcher Flüssigkeiten in Wasser zu messen, bei welchen diese Eigenschaft nur in geringem Grade vorhanden ist.

Dichte von Gasen. Der im Experimentiren unermüdliche Regnault hat diesen Gegenstand einer neuen Arbeit gewürdigt und die Methoden verbessert. Er hat die Gase in einem Ballon, dessen Rauminhalt bestimmt war, bei der Temperatur von Null Graden, welche durch um den Ballon gelegtes schmelzendes Eis erzeugt wurde, eingefüllt, durch Oeffnen des Hahnes den atmosphärischen Druck hergestellt und den Ballon alsdann gewogen. Eine zweite Wägung ward vorgenommen, nachdem das Gas bis zu einem geringen, mittelst des Manometers gemessenen Druckes ausgepumpt war, aus dem Druck- und Gewichtsunterschiede die Dichte des Gases für 0° und einen Druck von 0m,76 durch Rechnung abgeleitet. In so weit unterscheidet sich Regnault's Methode nicht von dem Verfahren, welches schon andere Physiker vor ihm angewendet hatten. Da indessen alle Wägungen in der Luft vorgenommen werden, und darum jedesmal das Gewicht des vom Ballon verdrängten Luftvolums zuaddirt werden mufs, so bemerkte Regnault, dafs aus der Aenderung in der Zusammensetzung der Luft während des Versuches Fehler entstehen könnten, welche namentlich bei der Bestimmung der Dichte leichter Gase keineswegs unberücksichtigt bleiben dürften, die aber durch Beobachtung des Barometers, Thermometers und Hygrometers im Augenblicke des Versuches nicht zu eliminiren wären. Regnault half diesem Uebelstande dadurch ab, dafs er noch

Digitized by Google

einen zweiten hermetisch verschlossenen Glasballon an der andern Wagschale befestigte, der ein gleiches Luftvolum verdrängte, wie der, in welchen die verschiedenen Gase eingefüllt waren. Waren die beiden Ballons einmal im Gleichgewicht, so blieben sie es, die Zusammensetzung der äufsern Luft mochte noch so stark variiren und die Gewichtsunterschiede der Gase konnten mit grofser Schärfe gemessen werden. Auch die Fehler, welche durch das hygroscopische Verhalten des Ballons gegen die Luftfeuchtigkeit entspringen, wurden so auf die einfachste Weise beseitigt.

Die Resultate, welche für dasselbe Gas aus wiederholten Versuchen erhalten wurden, stimmten mit gröfserer Schärfe überein, als bei allen früheren ähnlichen Versuchen. Es ergab sich:

für	Stickgas	die	Dichte	0,97137	als	Mittel	aus	6 Versuchen,
„	Wasserstoffgas	„	„	0,06926	„	„	„	3 „
„	Sauerstoffgas	„	„	1,10563	„	„	„	4 „
„	Kohlensäuregas	„	„	1,52910	„	„	„	5 „

Indem der Ballon mit atmosphärischer Luft und mit Kohlensäure auch bei 100° C. gefüllt und gewogen wurde, ergaben sich die Ausdehnungscoefficienten dieser Gase zu 0,003667 und 0,003719, sehr nahe übereinstimmend mit den früher von Regnault gefundenen Werthen 0,003665 und 0,0037099. — Regnault untersuchte gelegentlich der angeführten Arbeit auch, ob die Dichte der atmosphärischen Luft und der Kohlensäure bei der gewöhnlichen atmosphärischen und bei geringeren Spannungen dem Mariottischen Gesetze folgten. Er pumpte zu diesem Ende den mit Gas gefüllten Ballon nach und nach bis zu immer geringeren Spannungen aus und wog jedesmal. Es ergab sich, dafs die atmosphärische Luft bei gewöhnlicher Temperatur und das Kohlensäuregas bei 100° allerdings jenem Gesetze unterworfen seyen dafs aber die Dichte der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temparatur von 0m,76 Druck bis zu bedeutender Verdünnung hin sehr merklich von diesem Gesetze abwich, so dafs bei gröfserer Spannung die Dichte durch Beobachtung gröfser gefunden wurde, als durch Rechnung.

Digitized by Google

Die Verschiebung des Nullpunktes an Thermometern.

Person*) hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt, welche darthun, dafs die früher beobachteten Verschiebungen nur kleine Bruchtheile derjenigen sind, welche eintreten, wenn man die Thermometer Temperaturen über 300° aussetzt und dafs die Verengung des Gefäfses, welche das Verschieben des Nullpunktes bedingt, keineswegs auf einer Einwirkung des Luftdruckes, sondern auf einer davon unabhängigen Umänderung des innern Glasgefüges beruht. Despretz hatte bei gewöhnlichen Temperaturen nur ein Steigen des Nullpunktes von ½ Grad in einem Zeitraum von 4 — 5 Jahren beobachtet, während ein Unterhalten der Temperatur von 440° während weniger Stunden schon Erhöhungen von 12 — 17° erzeugt.

Die Thermometer, welche zu diesen Versuchen gebraucht wurden, waren von Krystallglas aus demselben Glashafen und die Behälter waren angeblasen, nicht angeschmolzen. Von sechs solcher Thermometer erlitten in einem Salpeterbade, dessen Temperatur zwischen 430 und 450° schwankte, während drei Stunden das erste, welches bereits seit fünf Monaten verfertigt war und etwas Luft über dem Quecksilber enthielt, eine Verschiebung des Nullpunktes von 13°,0, das zweite, welches ganz neu und luftleer war, von 17°,2, das dritte, welches vorher 2 Stunden lang bei 440° angelassen war, von 5°,3, das vierte, dessen Nullpunkt durch früheres Anlassen schon um 9°,5 gestiegen war, von 2°,6, das fünfte und sechste endlich, deren Nullpunkt durch früheres Anlassen schon um 11°,5 und 13° sich erhöht hatte, von 2°,2 und 1°,4 C. Es ergiebt sich hieraus auf das Deutlichste, dafs man im Anlassen der Thermometer vor der Bestimmung der Fundamentalpunkte ein Mittel hat, die sonst so grofse Veränderlichkeit der Thermometer in hohern Temperaturen in ganz enge Grenzen einzuschliefsen.

*) Pogg. Ann. Band 65, Seite 370.

Digitized by Google

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Die Ausdehnung des Wassers und des Quecksilbers ist schon längst mit grofser Genauigkeit ermittelt worden; das Interesse, welches die Kenntnifs des Verhaltens der ersten Flüssigkeit in der Wärme darbietet, rührt von der umfassenden Rolle, welche dieselbe im Haushalte der Natur spielt, während das Quecksilber als vorzüglich bequeme thermometrische Flüssigkeit Beachtung gefunden hat. Einerseits aber fehlt es immer noch an einer brauchbaren Thermometerflüssigkeit für niedere Temperaturen und andrerseits sind die Ausdehnungscoefficienten der Körper überhaupt theoretisch interessant geworden, seitdem Kopp einen Zusammenhang zwischen Atomvolum und Ausdehnung, wenn auch bis jetzt erst bei einigen einfachen Körpern, nachgewiesen hat. Da überdiefs die bisher über diesen Gegenstand gewonnenen Resultate in keiner Weise befriedigend genannt werden konnten, so unternahm es Pierre *), das Ausdehnungsgesetz einer Reihe von Flüssigkeiten einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Die aräometrische Methode, mit Hülfe welcher Hällström das Ausdehnungsgesetz des Wassers ermittelte, kann nur auf wenige Flüssigkeiten Anwendung finden, weil sie eine zu grofse Masse derselben erfordert und dieselben während der Operation dem Einflusse der atmosphärischen Luft und Feuchtigkeit aussetzt. Dagegen empfiehlt sich die Methode des Abwiegens abgemessener Flüssigkeitsmengen für solche Temperaturgrade, welche längere Zeit unveränderlich erhalten werden können, wie der Eispunkt und der Siedepunkt des Wassers. Das Abmessen geschieht in einem Glasfläschchen mit eingeriebenem Stöpsel von der verbesserten Form, welche ihm Regnault zu diesem Zwecke gegeben hat **) und welche im Wesentlichen darin besteht, dafs

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. Tome XV, pag. 325.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3. Reihe, 9. Band, Seite 338. Jahrgang 1843.

Digitized by Google

das Fläschchen einen zu einer engen Röhre ausgezogenen Hals erhalten hat und jedesmal nur bis zu einer an diesem Halse angebrachten Marke gefüllt wird.

Die bequemste Methode jedoch, fortlaufende Beobachtungen über den Raumgehalt derselben Flüssigkeitsmasse bei mannigfach wechselnden Temperaturen anzustellen, eine Methode, welche Pierre vorzugsweise angewendet hat, ist die, Thermometer aus diesen Flüssigkeiten zu bilden und den Stand des Niveaus bei verschiedenen Temperaturen, welche zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt der Flüssigkeiten liegen, zu beobachten. Wenn hiernach aus der scheinbaren Ausdehnung der Flüssigkeiten im Glase auf die wahre Volumvermehrung oder Dichtigkeitsverminderung bei steigender Temperatur geschlossen werden soll, so müssen zwei Elemente mit grofser Schärfe ausgemittelt werden, der Raumgehalt des Gefäfses und der verschiedenen Abtheilungen der Röhre des Thermometers bei 0° C. und die räumliche Ausdehnung des Glases in der Wärme, welche nach vielfachen Erfahrungen für jedes Thermometerindividuum besonders bestimmt werden mufs. Pierre liefs an seinen Thermometerröhren, unmittelbar nachdem sie gezogen waren, die Gefäfse aus der Röhre selbst anblasen; er calibrirte dieselben durch Abwiegen von Quecksilber, womit er sie bis zu verschiedenen Höhen füllte und bestimmte die wahre räumliche Ausdehnung des Glases jedes einzelnen Thermometers, indem er die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in denselben beobachtete mit zu Grundelegung des Werthes $\frac{1}{5550}$ von Dulong und Petit für die wahre Ausdehnung des Quecksilbers, durch Rechnung. Er fand, dafs die Ausdehnung dieser Thermometer, welche aus demselben Glase verfertigt waren, zwischen den Grenzen 0,000026064 und 0,000019096 schwankte, so dafs also der gröfste Werth von dem kleinsten um ein volles Drittel dieses letzteren verschieden war. Die Verschiebung des Nullpunktes zeigte sich bei diesen Ther-

Digitized by Google

mometern, welche Temperaturen von 50°, 60° selbst 80° C. ausgesetzt wurden, höchst unbedeutend.

Ein Thermometer aus der betreffenden Flüssigkeit und ein Normalquecksilberthermometer, womit alle übrigen verglichen wurden, tauchten mit ihren Behältern und einem Theile ihrer Röhren in ein mit Wasser gefülltes Blechgefäfs. Das Wasser ward über einem Ofen erwärmt und durch stete Bewegung eine ungleiche Erwärmung vermieden, die oberen Röhrentheile waren durch zu- und abfliefsendes Kühlwasser umgeben, dessen Temperatur durch ein Quecksilberthermometer und ein Thermometer aus der betreffenden Flüssigkeit gleichzeitig gemessen wurde. — Für niedere Temperaturen bis zu — 36° ward das warme Wasser durch Kältemischungen aus Schnee, Eis und Chlorcalcium ersetzt, das Kühlwasser durch Mischung mit Alkohol vor dem Gefrieren geschützt. Um constante Temperaturen zu erhalten, mufsten die Gefäfse mit wollenen Tüchern umwickelt und so gegen den Einflufs der umgebenden Luft geschützt werden. Nie ward eine Beobachtung gemacht, wenn die Temperatur nicht wenigstens 10 Minuten lang unveränderlich geblieben war.

Es wurden folgende zwölf Flüssigkeiten untersucht : Wasser, Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Aether, Salzsäureäther, Brom- und Jodwasserstoffsäureäther, Methylbromür, Methyljodür, ameisensaures Aethyloxyd und essigsaures Methyloxyd. Ihre Reinheit ward jedesmal durch sorgfältige Bestimmung des specifischen Gewichtes geprüft :

1. *Wasser.* Das destillirte Wasser zeigte bei Anwendung der gewöhnlichen Reagentien keine Spur einer fremden Materie; es verdampfte vollständig, mochte man Ammoniak oder Salzsäure zugesetzt haben. Die Füllung mit luftfreiem Wasser ward bewerkstelligt, indem man das Thermometer nach mehrmaligem Auskochen von unten auf erkalten liefs, während die obere Spitze der Röhre unter das Niveau von destillirtem Wasser tauchte, welches in fortwährendem Kochen erhalten wurde. —

Digitized by Google

Neun Beobachtungsreihen zwischen den Temperaturen — 13° und + 97° C. zeigten, dafs die Volumänderungen des Wassers durch eine Formel von der Form:

$$V = 1 + a \,.\, t + b \,.\, t^2 + c \,.\, t^3 + d \,.\, t^4$$

noch nicht genau ausgedrückt werden konnte, viel weniger durch die Hallström'sche Formel, welche nur bis zur dritten Potenz der Temperatur reicht. Zu einer definitiven Feststellung einer Formel für das Wasser gelangte Pierre überhaupt noch nicht. Dagegen sind die Resultate für die 11 übrigen Flüssigkeiten bereits durch bestimmte Formeln ausgedrückt.

2. *Alkohol.* Der Alkohol wurde, um ihn ganz wasserfrei zu erhalten, längere Zeit und zu wiederholten Malen mit gebranntem Kalk digerirt und von demselben abdestillirt und immer in warmen, ganz trocknen Gefäfsen aufgefangen, alsdann mehrmals über einem Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Kali rectificirt, bis er bei 0° die Dichte 0,81510 angenommen hatte, bei 78°,3 unter dem Druck von 0,m758 kochte und auf der Haut durch seine heftig austrocknende Kraft einen weifsen Fleck hinterliefs. Die Analyse ergab:

	beobachtet	berechnet
Kohlenstoff	51,85	52,18
Wasserstoff	13,33	13,04
Sauerstoff	34,82	34,78.

Der Alkohol blieb bei — 33° vollkommen flüssig. Drei Beobachtungsreihen führten zu der Formel:

$$V = 1 + 0{,}001048630 \,.\, t + 0{,}000017509\, t^2 + 0{,}000000001\, t^3$$

welche das Volum bei einer Temperatur t° liefert, wenn das Volum bei 0° zu 1 angenommen wird.

Die Gleichung, welche ein Dichtigkeitsmaximum liefern würde, ergiebt sich hieraus:

$$0{,}001048630 + 2 \,.\, 0{,}000001750 \,.\, t + 3 \,.\, 0{,}000000001 \,.\, t^2 = 0.$$

Sie hat imaginäre Wurzeln. Die Versuche Pierre's bestä-

Digitized by Google

tigen also Munke's Ansicht, wonach der Alkohol bei — 56°,6 einen Punkt der gröfsten Dichte haben soll, nicht.

3. *Holzgeist.* Er wurde rein erhalten durch Digeriren und mehrmaliges Rectificiren über Chlorcalcium, wobei die Temperatur nur wenig über 80° C. erhöht ward. Das Product der letzten Destillation hatte eine Dichte von 0,82074 bei 0°; es kochte bei 66°,3 unter einem Druck von 0m,759 und zeigte sich gegen Reagenzpapier vollkommen neutral. Seine Zusammensetzung war:

	beobachtet		berechnet (C_2 H_4 O_2)
Kohlenstoff	38,53	37.92	37.45
Wasserstoff	12.44	12.93	12.50
Sauerstoff	49.03	49.15	50,05.

Zwei Beobachtungsreihen zwischen — 38° und + 70° führten zu der folgenden Formel:

$$V = 1 + 0,001185569 \, . \, t + 0,000001565 \, . \, t^2 + 0.000000009 \, t^3$$

und die Gleichung des Maximums zeigt, dafs zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen kein Punkt der gröfsten Dichte liegt.

4. *Schwefelkohlenstoff.* Der auf gewöhnlichem Wege dargestellte Körper wurde mehrmals über Chlorcalcium in trocknen Retorten destillirt und in gut getrockneten Vorlagen aufgefangen. Nach der dritten Destillation war seine Dichte 1.29310, er kochte bei 47°,9 unter 0m,7558 Druck. Drei Beobachtungsreihen zwischen — 34° und + 59°,5 gaben

$$V = 1 + 0,001139804 \, . \, t + 0,000001371 \, t^2 + 0,000000019 \, t^3$$

und diese Formel liefert zwischen den Grenzen — 34° und + 59°,5 keinen Punkt gröfster Dichte.

5. *Aether.* Nach mehrtägigem Digeriren über Chlorcalcium und zweimaliger Rectification war das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit 0,73581. Sie war äufserst flüchtig, kochte bei 35°,5 unter einem Druck von 0m,7558 und verlor bei — 32° nichts von ihrer Flüssigkeit. Auf die Haut gebracht erzeugte sie augenblicklich einen weifsen Fleck. Zwei Beobachtungsreihen zwi-

Digitized by Google

schen — 15°,36 und + 38°,14 lassen sich sehr nahe durch die folgende Formel darstellen:

$V = 1 + 0{,}001513245 \,.\, t + 0{,}000002359 \,.\, t^2 + 0{,}000000040 \,.\, t^3$

und die Gleichung des Maximums zeigt, dafs zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen kein Punkt der gröfsten Dichte des Aethers liegt.

6. *Salzsäureäther.* Um ihn darzustellen, destillirte man bei gemäfsigter Temperatur eine Mischung aus gleichen Volumen Alkohol (von 40 Araeometergraden) und concentrirter Salzsäure, leitete das Product durch Wasser von 25 — 30° C. um den mitgehenden Alkohol und die Säure zu verdichten und fing den Aether endlich in einer Vorlage auf, welche in einer Kältemischung von — 20° bis 25° C. stand. Aus 700 Grm. Säure erhielt man etwa 100 Grm. Salzsäureäther. Durch Digeriren und mehrmaliges Rectificiren über Chlorcalcium erhielt man eine Flüssigkeit von dem specifischen Gewicht 0,92116, von durchdringendem knoblauchartigem Geruch. Sie stöfst aufserordentlich dichte Dämpfe aus, siedet bei 11° unter einem Druck von 0m,758, ist farblos und behauptet ihre vollständige Flüssigkeit bei — 31°,63. Zwei Versuchsreihen zwischen — 32° und + 26°,4 führten zu der Formel:

$V = 1 + 0{,}001574578 \,.\, t + 0{,}000002814 \,.\, t^2 + 0{,}000000016 \,.\, t^3,$

welche nicht auf einen Punkt der gröfsten Dichte schliefsen läfst.

8 *Bromwasserstoffsäureäther.* Um diesen Körper darzustellen, setzte man bei Abschlufs des Sonnenlichtes 15 Theile Brom in einzelnen Tropfen zu 80 Theilen Alkohol (von 42 Araeometergraden), welche in einer Retorte enthalten waren, deren Vorlage in eine Kältemischung tauchte. Alsdann setzte man zwei Theile Phosphor in ganz kleinen trocknen Stückchen zu und erhöhte die Temperatur mit äufserster Vorsicht. Die durch die Destillation erhaltene Flüssigkeit ward mit kaltem Wasser behandelt und es setzte sich der Bromäther als ölige Flüssigkeit auf den Boden des Gefäfses ab, der alsdann über trocknem Chlorcalcium digerirt

Digitized by Google

und mehrmals rectificirt wurde. Er hatte das specifische Gewicht 1,47329 und zeigte sich als eine sehr flüchtige, noch bei — 32° vollkommen bewegliche und klare Flüssigkeit von lebhaft ätherischem, erstickendem Geruche. Er siedet bei 40°,7 unter einem Drucke von 0m,757. Seine Zusammensetzung war :

	beobachtet		berechnet nach der Formel
	I.	II.	$C_4 H_5 Br$.
Kohlenstoff	22,20	—	22,03
Wasserstoff	4,65	—	4,59
Brom	73,15	72,83	73,38

Zwei Beobachtungsreihen zwischen den Temperaturen + 53°,66 und — 31°,87 gaben die Formel :

$$V = 1 + 0{,}001337628 \cdot t + 0{,}000001501 \cdot t^2 + 0{,}000000017 \cdot t^3$$

und diese zeigt keinen Punkt der gröfsten Dichte an.

8. *Jodwasserstoffsäureäther.* 40 Theile Jod wurden zu 100 Theilen Alkohol (von 42 Araeometergraden) in eine Retorte gebracht und 3 Theile Phosphor allmälig und in kleinen Mengen zugesetzt und alsdann bei möglichst niedriger Temperatur destillirt, das Destillat aber in einer mit Kältemischung umgebenen Retorte aufgefangen. Dem letzten Fünftel der Masse wurden noch 32 Theile Alkohol zugesetzt und dann die Destillation zu Ende geführt. Indem man die destillirte Flüssigkeit mit kaltem Wasser behandelte, schieden sich ölartige Tropfen von Jodäther ab, welche mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen, dann isolirt und über trocknem Chlorcalcium digerirt und mehrmals rectificirt wurden, indem die Temperatur bis über 80° stieg. Das Product hatte das specifische Gewicht 1,97546, ist eine farblose Flüssigkeit, noch bei — 33° vollkommen flüssig, von ätherischem Geruche, nicht unähnlich dem des Schwefelkohlenstoffs. Sie kocht bei 70° unter einem Druck von 0m,7517 und verhält sich neutral gegen Reagenzpapier. Ihre Zusammensetzung ist :

Digitized by Google

	beobachtet				berechnet nach der Formel
	I.	II.	III	IV.	C_4 H_5 J.
Kohlenstoff	16,00	15,78	—	—	15,49
Wasserstoff	3,40	3,32	—	—	3,21
Jod	—	—	80,89	81,08	81,39

Zwei Versuchsreihen zwischen den Temperaturen + 71°,86 und — 34°,81 gaben die Formel:

$$V = 1 + 0{,}001142251 \,.\, t + 0{,}000001964 \,.\, t^2 + 0{,}000000006 \,.\, t^3,$$

woraus weiter folgt, dafs diese Flüssigkeit zwischen den angezeigten Temperaturen keinen Punkt der gröfsten Dichte hat.

9. *Methylbromür.* Um diese Flüssigkeit darzustellen, hat man bei einer Temperatur unter 5° C. und bei Abschlufs des Sonnenlichtes 50 Theile Brom in 200 Theilen farblosem Holzgeist aufzulösen und dann immer bei niederer Temperatur in kleinen trocknen Stückchen 7 Theile Phosphor in die Retorte zu bringen, welche die Auflösung enthält. Die gelbe Flüssigkeit, welche sich aus der nun erfolgenden Reaction bildet und zum Theil in eine Vorlage, die man mit Kältemischung umgeben mufs, übergeht, wird aufs Neue in eine Retorte gesammelt und mit Vorsicht destillirt, das Destillat aber in einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage aufgefangen. Das Product, welches aus Brommethyl, Holzgeist und Bromwasserstoffsäure besteht, wird nun mit Wasser von 0° Temperatur behandelt, wo sich dann das Brommethyl in Tropfen absetzt, die mit schwach alkalischem Wasser abgewaschen und abermals mit Wasser von 0° behandelt, isolirt und dann über trocknem Chlorcalcium digerirt und mehrmals rectificirt werden. Das Brommethyl hat ein specifisches Gewicht von 1,66443, siedet bei 13° unter einem Druck von 0m,759, und behält seine vollkommene Flüssigkeit noch bei — 35°,5. Sein Geruch ist ätherisch durchdringend und seine Zusammensetzung

	beobachtet				berechnet nach der Formel
	I.	II.	III.	IV.	C_2 H_3 Br.
Kohlenstoff	13,27	12,78	—	—	12,64
Wasserstoff	3,63	3,25	—	—	3,16
Brom	—	—	83,76	84,02	84,20.

Digitized by Google

Zwei Beobachtungsreihen zwischen den Temperaturen — 34°,64 und + 27°,76 C. gaben die folgende Formel, welche den Gang der Ausdehnung mit hinreichender Genauigkeit darstellt:

$$V = 1 + 0{,}001415206 \,.\, t + 0{,}000003315 \; t^2 + 0{,}000000114 \,.\, t^3.$$

Ein Maximum der Dichte hat diese Flüssigkeit zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen nicht.

10. *Methyljodür.* Es wurde erhalten, indem man 90 Theile farblosen Holzgeist mit 48 Theile Jod in einer tubulirten Retorte, deren Vorlage in eine Kältemischung tauchte, mischte und 5 Theile Phosphor in kleinen trocknen Stückchen zusetzte. Nachdem die anfangs heftige Reaction vollständig vorüber war, destillirte man bei einer Temperatur, bei welcher man aber noch die Hand auf die Retorte legen konnte, ohne sich zu verbrennen, behandelte das Destillat mit Wasser von 0°, wie bei der Darstellung von Methylbromür und die gewonnene ölartige Flüssigkeit digerirte und rectificirte man mit trocknem Chlorcalcium und Massicot. Nach mehrmaliger Rectification erhielt man ein Product von 2,19922 specifischem Gewicht, vollkommen neutral und farblos, noch bei — 35°,43 vollkommen flüssig, von stechendem, ätherischem Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 43°,8 unter einem Druck von 0m,750, und seine Zusammensetzung:

	beobachtet			berechnet nach der Formel
	I.	II.	III.	$C_2 H_3 J.$
Kohlenstoff	9,07	—	—	8,46
Wasserstoff	2,23	—	—	2,12
Jod	—	89,01	88,92	89,42

Zwei Beobachtungsreihen zwischen den Temperaturen + 61°,5 und — 35°,4 gaben den Ausdruck:

$$V = 1 + 0{,}001199591 \,.\, t + 0{,}000002163 \,.\, t^2 + 0{,}000000010 \; t^3,$$

welcher die Zunahme des Voluns zwischen jenen Grenzen hinreichend übereinstimmend mit den Beobachtungen und keinen Punkt der gröfsten Dichte giebt.

11. *Ameisensaures Aethyloxyd.* Man mischt in einer trocknen

Digitized by Google

Retorte 7 Theile trocknes ameisensaures Natron mit 6 Theilen Alkohol und bringt dann ganz allmälig 10 Theile concentrirte Schwefelsäure zu. Die Masse erhitzt sich beträchtlich und wenn man nach erfolgter Reaction schwach erwärmt, so erhält man eine Flüssigkeit in der Vorlage, welche, mit Kalkmilch behandelt, in einem Gefäfse, das mit Eis umgeben ist, alle saure Reaction verliert und in ihrer obersten Schichte fast reines ameisensaures Aethyloxyd enthält. Zieht man dieses ab und destillirt es mit Kalkmilch und Chlorcalcium bei 70° C., alsdann abermals mit Chlorcalcium, dem man etwas calcinirte Magnesia beigemischt hat, so erhält man ein Product, dessen specifisches Gewicht = 0,93565, vollkommen neutral und farblos, von durchdringend ätherischem Geruch und frischem, gewürzigem Geschmack, welches bei 52°,9 unter einem Druck von $0^m,752$ siedet, und bei — 32°,43 noch vollkommen flüssig ist. Seine Zusammensetzung ist:

	beobachtet		berechnet nach der Formel
	I.	II.	$C_6\ H_6\ O_4$
Kohlenstoff	49,15	48,99	48,65
Wasserstoff	8,20	8,40	8,18
Sauerstoff	42,63	42,60	43,17

Zwei Versuchsreihen der Temperaturen + 61°,64 und — 32°,43 gaben die Formel:

$$V = 1 + 0{,}001325205 \,.\, t + 0{,}000002862 \,.\, t^2 + 0{,}000000007 \,.\, t^3,$$

welche kein Maximum der Dichte nachweist.

12. *Essigsaures Methyloxyd.* 2 Theile Holzgeist, 1 Theil Essigsäurehydrat und 1 Theil concentrirte Schwefelsäure wurden bei gelindem Feuer erhitzt und die sich entwickelnden Dämpfe in einer Vorlage aufgefangen, welche zerkleinertes Chlorcalcium enthielt. Nach mehrtägigem Digeriren über Chlorcalcium und kaustischer Magnesia, ward die Flüssigkeit noch einmal über Chlorcalcium rectificirt und hatte nur ein specifisches Gewicht 0,86084, war farblos und vollkommen klar, selbst noch bei

Digitized by Google

— 34°,3. Sie kochte bei 59°,5 unter einem Druck von 0m,7612. Ihre Zusammensetzung wurde gefunden :

	beobachtet	berechnet nach der Formel C_4 H_4 O_4
Kohlenstoff	48,22	48,65
Wasserstoff	8,29	8,18
Sauerstoff	43,49	43,17.

Zwei Beobachtungsreihen zwischen den Temperaturgrenzen + 66°,26 und — 34°,30 gaben für das Gesetz der Ausdehnung die Formel :

$$V = 1 + 0{,}001295954 \,.\, t + 0{,}000002910 \,.\, t^2 + 0{,}000000004 \,.\, t^3$$

Ein Punkt gröfster Dichte ergiebt sich hieraus nicht.

Zur leichteren Vergleichung stellen wir in der folgenden Tafel die Ausdehnungscoefficienten der beobachteten Flüssigkeiten zusammen, wie man sie erhält, wenn man die Ausdehnung zwischen 0° und der niedrigsten und diejenige zwischen 0° und der höchsten Temperaturgrenze, als gleichmäfsig mit der Temperatur wechselnd betrachtet, sowie endlich noch die Ausdehnungscoefficienten, wie sie die Ausdehnung zwischen 0° und 1° liefert.

Flüssigkeit.	Untere Temperaturgr.	Ausdehnungscoefficient.	Mittlerer Ausdehn.-coefficient.	Obere Temperaturgr.	Ausdehnungscoefficienten.
Wasser . . .	−13°,14	0,000213616	—	+97°,72	0,000430139
Alkohol . . .	32,22	0,000994456	0,001050382	76,73	0,001194785
Schwefelkohlenst.	34,91	0,001072705	0,001141194	59,55	0,001332332
Aethyljodür .	34,81	0,001074754	0,001144221	71,86	0,001264140
Holzgeist . .	37,99	0,001141647	0,001187144	69,38	0,001348109
Methyljodür . .	35,43	0,001150866	0,001201764	61,52	0,001360369
Essigs. Methyloxyd	34,30	0,001219574	0,001298868	66,26	0,001509544
Ameis. Aethyloxyd	32,43	0,001236497	0,001328074	61,64	0,001522943
Aethylbromür .	31,87	0,001265548	0,001338146	53,66	0,001490748
Methylbromür .	34,64	0,001408318	0,001418635	27,76	0,001576164
Aethyloxyd. .	15,36	0,001470095	0,001515644	38,14	0,001629718
Aethylchlorür .	31,63	0,001435355	0,001577468	26,41	0,001660566

Wenn man aus jeder dieser 12 Flüssigkeiten ein Thermometer aufertigt, welches bei 0° und an der in der vorletzten Spalte enthaltenen Temperaturgrenze mit dem Quecksilberthermometer übereinstimmt, so werden sämmtliche Thermometer bei

Digitized by Google

allen andern Temperaturen, zwischen oder aufserhalb jenen Fixpunkten, mehr oder weniger vom Quecksilberthermometer abweichen. Eine Vergleichung des relativen Ganges mit Zugrundelegung der oben gegebenen Formeln zeigt, dafs die Flüssigkeiten in folgender Reihe zu ordnen sind, wenn man die, welche am besten mit dem Quecksilberthermometer stimmen, voranstellt:

1) für Temperaturen über Null: Aethylchlorür, Methylbromür, Aether, Aethylbromür, Methyljodür, Aethyljodür, Ameisenäther, essigsaures Methyloxyd, Holzgeist, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Wasser;

2) für Temperaturen unter Null: Methylbromür, Aether, Chloräther, Aethyljodür, Aethylbromür, Methyljodür, Holzgeist, Alkohol, Ameisenäther, essigsaures Methyloxyd, Schwefelkohlenstoff, Wasser.

Man sieht hieraus, dafs Schwefelkohlenstoff, welcher oft für Messung niederer Temperaturen vorgeschlagen worden ist, nächst Wasser sich am meisten unter allen genannten Flüssigkeiten von einem gleichmäfsigen Gange entfernt. — Selbst wenn man den Gefrierpunkt und 40° C. als die beiden Fixpunkte annimmt, welche mit dem Quecksilberthermometer in Uebereinstimmung gesetzt werden, beträgt die Differenz gegen — 35° hin bis zu 2° C. Man kann daher diese Flüssigkeit nur dann als thermometrische Substanz anwenden, wenn man eine Tafel anfertigt, welche die Grade des Schwefelkohlenstoffthermometers in Graden des Quecksilberthermometers ausdrückt.

Für jede der untersuchten Flüssigkeiten ist der Siedepunkt angegeben worden. Denkt man sich nun gleiche Raumgehalte derselben bei ihren betreffenden Siedpunkten genommen und berechnet den Rauminhalt dieser Flüssigkeitsmassen für gleiche Abstände von den Siedetemperaturen, so wird man auf folgende Zusammenstellung geführt:

Flüssigkeit.	Siedepunkt.	Temp., welche gleichweit vom Siedep. abstehen.	Differenzen	Vol. bei jener Temperat. das beim Siedep. = 1.
	°	°	°	
Schwefelkohlenstoff	47,9	— 30,4	78,3	0,913099
Alkohol	78,3	0,0	78,3	0,914452
Holzgeist	66,3	— 12,0	78,3	0,905819
Aethylbromür . .	40,7	0,0	40,7	0,944375
Methylbromür . .	13,0	— 27,7	40,7	0,944575
Aethyljodür . . .	70,0	0,0	70,0	0,918704
Methyljodür . . .	43,8	— 26,2	70,0	0,916643
Ameisenäther . .	52,9	— 6,6	59,5	0,910223
Essigs. Methyloxyd	59,5	0,0	59,5	0,918750

Es bestätigt sich hiernach, was Gay-Lussac bereits bemerkte, dafs für gleiche Abstände von den Siedepunkten Schwefelkohlenstoff und Alkohol fast gleiche Ausdehnung zeigen. Gleiches gilt von Aethyl- und Methylbromür, sowie annauernd auch von Aethyl- und Methyljodür. Dagegen läfst sich aus den obigen Resultaten nicht schliefsen, dafs isomere Körper in gleichen Siedepunktsabständen auch gleiche Ausdehnung oder Zusammenziehung zeigen.

Ueber specifische Wärme des Eises.

Man nahm die specifische Wärme des Eises seither zu 0,9 an. Die Versuche, welche Clement und Desormes sowohl, als Avogadro zur Bestimmung jener Gröfse unternommen, lieferten so wenig unter sich übereinstimmende Resultate, dafs diese kein besonderes Zutrauen ansprechen können. Ed. Desains hat nun neuerdings *) die specifische Wärme des Eises gemessen, indem er das Eis in einem Körbchen von Messingdraht der erkältenden Wirkung eines Gemenges von Eis und Salz aussetzte, so dafs die Temperatur von — 20° C. während zwei Stunden so gut wie unverändert erhalten wurde und alsdann das Eis in

*) Ann. de Chim. et de Phys. Tome XIV, pag. 306.

Wasser, welches etwas wärmer als die Umgebung war, zur Schmelzung brachte und das eintretende Temperaturminimum bestimmte. Die Thermometer hatten einen Gang von 10 Millim. auf 1° C., der Einflufs der Umgebung wurde sorgfältig durch Versuche ermittelt und bei der Berechnung des Versuches die unbestimmte Flüssigkeitswärme des Wassers = 79,25 zu Grunde gelegt. Das Resultat war 0,513 für die specifische Wärme des Eises, während die Ergebnisse der einzelnen Versuche zwischen den Grenzen 0,505 und 0,521 schwankten. Dieser Werth weicht bedeutend von der früher angenommenen Zahl ab. Eine andere Methode, welche von Ed. Desains gleichfalls angewandt wurde und welche darin bestand, dafs man das Eis, anstatt es in Wasser zu erwärmen und aufzulösen, in Terpentinöl erwärmte und das Temperaturminimum bestimmte, konnte zwar kein vollkommen richtiges Resultat liefern, da das Oel nie ganz bis zur Temperatur des Eises sich abkühlte, allein der Werth 0,47, der voraussichtlich etwas zu klein ausfallen mufste, konnte in so fern doch als Controle für das Resultat der ersten Versuchsreihe dienen.

Auch Person giebt an, für die specifische Wärme des Eises zwischen 0,50 und 0,56 gefunden zu haben. Er entschied sich für 0,56, weil diese Zahl die specifische Wärme des Atoms genau zu 0,63 liefert, eine Zahl, welche Regnault für die Oxyde fand, die am nächsten mit dem Wasserstoffoxyde übereinkommen.

Ueber das Flüssig- und Festwerden von luftförmigen Körpern.

Der Wunsch, Stickstoffgas, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in den festen oder flüssigen Zustand überzuführen, das letztere Gas vielleicht im metallischen Zustande zu sehen, bestimmte Faraday *),

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. Tome XV, pag. 257.

Digitized by Google

seine früher unternommenen Verdichtungsversuche mit den neuern Hülfsmitteln, welche die feste Kohlensäure zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen darbietet, wieder aufzunehmen und weiter auszudehnen. Die Versuche von Cagniard-Latour zeigen, dafs Flüssigkeiten bei hoher Temperatur vollständig in Dampf übergehen können, ohne ihren Raumgehalt zu ändern und Faraday mufste hieraus schliefsen, dafs in gewissen Fällen die Erhöhung des Druckes allein nicht hinreiche, um ein Gas flüssig zu machen, sondern dafs man, an einer gewissen Grenze angekommen, durch eine geringe Temperaturerniedrigung mehr ausrichten könne, als durch eine enorme Steigerung des Druckes. Faraday traf daher seine Einrichtungen so, dafs er Druck und Kälte gleichzeitig konnte wirken lassen.

Die Verdichtung der Gase geschah in Röhren aus grünem Bouteillenglas, von $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ Zoll äufserm Durchmesser und $\frac{1}{40}$ — $\frac{1}{30}$ Zoll Dicke, welche vorher mit der hydraulischen Presse bis auf einen Druck von 50 Atmosphären geprüft worden waren. Diese Röhren wurden an ein Metallrohr gekittet, welches luftdicht in einer Stopfbüchse durch den oberen Theil einer Glasglocke ging, die auf den Teller der Luftpumpe gesetzt werden konnte. Die Gase wurden in diese Röhren durch zwei Pumpen eingetrieben, deren eine von 1 Zoll Durchmesser die Verdichtung auf 10 bis 20 Atmosphären brachte, während die zweite, die nur halb so weit war, den Rest der Verdichtung zu besorgen hatte. Um die Luftarten trocken in die Verdichtungsröhren zu bringen, liefs sie Faraday durch ein Glasrohr gehen, welches durch Kältemischung auf einer niedern Temperatur erhalten wurde; hier setzte sich alle Feuchtigkeit ab. Unter die Glocke der Luftpumpe nun, unter welcher sich die Verdichtungsröhre befand, wurde gleichzeitig ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether gebracht und jedesmal rasch ausgepumpt, wenn die Verdichtung der Gase Statt finden sollte. Die Temperatur nahm hierbei in einem Grade ab, dafs die Tension des

Digitized by Google

Kohlensäuredampfes nur etwa noch einen Zoll betrug. Ein Weingeistthermometer, das an freier Luft — 77° C. in dem Kältegemenge zeigte, sank unter der Glocke der Luftpumpe auf — 110° herab. Die feste Kohlensäure, welche zu diesen Versuchen in Massen von 220 Cubikzoll dargestellt wurde, hielt sich in einer dreifachen Umhüllung von Glas, deren Zwischenräume mit trockner Wolle ausgefüllt waren, einen ganzen Tag lang.

Das ölbildende Gas wurde als farblose, klare Flüssigkeit erhalten, die aber bei — 75° C. noch nicht fest wurde. Die Spannkraft des Dampfes bei dieser Temperatur schwankte zwischen 3 und 8 Atmosphären, was Faraday der unvollkommnen Reinheit, namentlich einer Beimengung von Leuchtgas, zuschreibt. Die Flüssigkeit griff den Harzkitt merklich an.

Jodwasserstoffsäure kann in allen drei Aggregatzuständen erhalten werden. Fest ist sie vollkommen klar und farblos und zeigt ähnliche Risse, wie das Eis. Das Festwerden tritt bei — 51° C. ein und der Dampf hat bei dieser Temperatur nicht ganz die Spannung einer Atmosphäre. Bei — 17°,78 ist die Spannung 2,09 Atmosphären, bei 0° 3,97 Atmosphären, bei + 15°,56 C. 5,86 Atmosphären. Die Flüssigkeit greift Harz, Fett und selbst das Kupfer und Quecksilber des Apparates an.

Bromwasserstoffsäure. Sie geht bei — 73°.3 in eine klare, farblose Flüssigkeit über und die Spannung des Dampfes ist geringer, als eine Atmosphäre. Unter — 69° ist sie ein durchsichtiger, krystallinischer Körper.

Fluorkieselsäure. Unter dem Druck von 9 Atmosphären und bei — 106°,5 verwandelt sich dieses Gas in eine klare, farblose Flüssigkeit, welche höchst leicht beweglich ist, gleich warmem Aether. Fest konnte sie bei keiner Temperatur erhalten werden.

Phosphorwasserstoffgas. Im Kohlensäurebad unter der Luftpumpe und bei einem Druck von 2 — 3 Atmosphären verwandelte sich dieses Gas in eine undurchsichtige, farblose Flüs-

Digitized by Google

sigkeit, die durch keine weitere Temperaturerniedrigung fest wurde und augenblicklich in den gasförmigen Zustand zurücktrat, wenn der Druck nachliefs. Faraday giebt an, dafs die Pumpen bei niedriger Temperatur die Flüssigkeit bis auf einen Druck von 25 Atmosphären zusammenpressen konnten, während die flüssige Form doch schon bei 2 — 3 Atmosphären eintrat. Ohne Zweifel rührt diese Erscheinung von der Beimengung eines andern, viel schwerer condensirbaren Gases her.

Fluorborsäure. Im Kohlensäurebad unter der Luftpumpe verdichtet sich dieses Gas zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die auch bei den niedrigsten Temperaturen noch so beweglich ist wie warmer Aether.

Salzsäuregas. Dieses Gas, welches leicht flüssig zu erhalten ist, erstarrt selbst in den niedrigsten Temperaturen nicht. Die Spannkräfte des Gases wurden, wie folgt, gefunden:

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 73,33	1,80	— 36,11	8,53
68,89	2,28	34,44	9,22
67,78	2,38	30,00	10,66
63,89	2,90	28,89	10,92
62,22	3,12	23,33	12,82
60,56	3,37	20,56	13,88
56,67	4,02	17,78	15,04
55,00	4,26	12,23	17,74
51,11	5,08	6,67	21,09
47,22	5,83	3,89	23,08
45,56	6,30	1,11	25,32
41,11	7,40	0,00	26,20
40,00	7,68	+ 4,44	30,67

Schweflige Säure. Wird bei — 76°,11 C. fest als eine krystallinische, durchsichtige, farblose Substanz; die feste Substanz ist schwerer, als die Flüssigkeit, sie sinkt darin unter. Folgende Spannkräfte wurden beobachtet:

Digitized

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 10°,00	1,00	+ 8,89	2,06
7,22	1,12	13,33	2,42
5,00	1,23	17,78	2,76
3,33	1,33	23,01	3,28
0	1,53	32,22	4,35
+ 0,56	1,57	37,78	5,16

Schwefelwasserstoffgas. Wird bei — 85°,56 C. fest als eine weifse, krystallinische Masse, die in ihrer Flüssigkeit untersinkt. Es wurden folgende Spannkräfte beobachtet :

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 70°,00	1,09	— 31°,11	3,95
67,78	1,15	28,89	4,24
63,89	1,27	26,67	4,60
58,89	1,50	18,89	5,90
55,56	1,67	3,33	9,36
50,00	2,00	+ 8,89	13,70
42,78	2,59	11,11	14,60
40,00	2,86		

Kohlensäure. Die feste Kohlensäure schmilzt bei — 57° C. und erscheint, wenn sie wieder fest wird, als ein farbloser, durchsichtiger Körper, wie Eis, so klar, dafs man zweifeln kann, ob man einen Körper in der Röhre hat, oder nicht. In der Flüssigkeit sinkt dieser Körper unter; fest wie flüssig übt die Kohlensäure bei — 57° C. einen Dampfdruck von 5,33 Atmosphären aus. Es folgen hier noch einige der gemessenen Spannkräfte.

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 79°,44	1,14	— 20°,00	21,48
70,56	2,28	15,00	24,75
63,89	4,60	12,22	26,82
59,44	7,70	9,44	29,09
48,89	12,50	5,00	33,15
30,56	15,45	0,00	38,50

Digitized by Google

Die Kohlensäure ist merkwürdig wegen des starken Dampfdruckes, den sie noch im festen Zustand äufsert, so dafs, wenn man mit dem Namen Siedepunkt die Temperatur bezeichnet, wo der Dampfdruck einer Atmosphäre gleich ist, der Gefrierpunkt dieses Körpers offenbar weit höher liegt, als der Siedepunkt.

Chloroxyd. Dieser Körper ist leicht in festem, krystallinischem Zustande zu erhalten, worin er dem sauren, chromsauren Kali ganz ähnlich sieht. Er schmilzt bei — 60°, die Flüssigkeit ist leichter, als der feste Körper, von orangerother Farbe. Die Dämpfe, welche der feste Körper giebt, sind so dünn, dafs sie keine merkliche Färbung erzeugen. Es ist besonders bemerkenswerth, dafs dieser Körper selbst bei — 79° nicht fest wurde, wenn man ihn nicht mit einem feinen Platindraht in Berührung brachte.

Stickstoffoxydul wurde mit Hülfe des Kohlensäurebades im leeren Raume fest erhalten, während die Temperatur ungefähr auf — 100° sank. Die Spannung der Dämpfe bei dieser Temperatur war geringer als eine Atmosphäre. Es liefs sich hieraus schliefsen und der Versuch bestätigte es, dafs man diesen Körper nicht, wie die Kohlensäure, durch Verdampfung der Flüssigkeit fest erhalten könne, obgleich die hierbei eintretende Kälte so enorm war, dafs ein Kohlensäurebad sich wie ein heifses Bad verhielt und das flüssige Stickstoffoxydul augenblicklich in rasches Sieden brachte. Dieser Körper wirkt in flüssigem Zustand weder auf das Glas, noch auf den Harzkitt zerstörend ein und derselbe möchte sich in festem Zustande mit Aether gemischt unter der Glocke der Luftpumpe zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen vorzüglich eignen, die jedenfalls noch weit unter diejenigen herabgehen, welche man mit Kohlensäure unter gleichen Umständen erhält. Dieser Körper gab, ähnlich wie das ölbildende Gas, äufserst schwankende Resultate hinsichtlich seines Dampfdrucks. Eine gewisse Probe dieser Flüssigkeit, die bei — 77° einen Druck von 6 Atmosphären ausübte, gab:

Temperatur C.	Atmosphären	Temperatur C.	Atmosphären.	
— 40°	10.20	— 17°,78	19,05	24,40
37,22	10,95	15,00	20,70	26,08
34,44	11,80	12,23	22,50	27,84
31,67	12,75	9,44	24,45	29,68
28,89	13,80	6,67	26,55	31,62
26,11	14,95	3,89	28,85	33,66
23,33	16,20	1,11	—	35,82
20,56	17,55	+ 1,67	—	38,10

Cyangas. Als fester Körper krystallinisch und durchsichtig, schmilzt bei — 34°,4 C. und hat, fest wie flüssig, einerlei Dichte = 0,866, der Dampfdruck des festen Körpers ist geringer als eine Atmosphäre, überhaupt zeigten sich die gemessenen Spannkräfte etwas schwankend. Faraday schenkt den folgenden Zahlen Zutrauen :

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 12°,22	1,53	+ 11°,11	3,36
6,67	1,89	17,22	4,00
2,78	2,20	21,11	4,50
0	2,37	23,33	4,79
+ 3,61	2,72	26,11	5,16
6,94	3,00	34,16	6,50
8,89	3,17	35,00	6,64
10,00	3,28	39,44	7,50

Ammoniak. Man erhält dieses Gas in festem Zustande als einen weifsen, durchscheinenden, krystallinischen Körper, der bei — 75° schmilzt; bei dieser Temperatur ist der feste Körper schwerer als die Flüssigkeit und der Dampfdruck äufserst schwach. Durch Verdampfung einer gewissen Menge flüssigen Ammoniaks wurde die Dichte desselben bei 15°,56 C. zu 0,731 gefunden. Folgende Spannkräfte wurden gefunden :

Digitized by Google

Temperatur C.	Atmosphären.	Temperatur C.	Atmosphären.
— 17°,78	2,48	+ 9°,44	5,83
12,50	3,00	10,80	6,00
7,78	3,50	11,36	6,10
6,11	3,72	12,78	6,38
3,33	4,04	13,61	6,50
0,00	4,44	15,56	6,90
+ 0,56	4,50	16,27	7,00
5,00	5,10	18,66	7,50
6,67	5,36	19,44	7,60
7,22	5,45	28,33	10,00

Arsenikwasserstoff. Wird selbst bei — 110° C. nicht fest.

Chlor, Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Kautschen konnten nicht fest erhalten werden. Alkohol, Terpentinöl und Kautschen wurden bei — 110° C. etwas dickflüssiger, Alkohol bewegte sich wie Oel. Die folgenden Gase zeigten keine Spur des Ueberganges in die tropfbar flüssige Form, auch nicht bei der niedrigsten Temperatur, welche das Kohlensäurebad im luftleeren Raume liefert und unter den hier angegebenen Druckkräften, welches die stärksten sind, welchen man die verschiedenen Gase auszusetzen vermochte.

	Atmosphären.
Wasserstoffgas	27
Sauerstoffgas	27
Stickstoffgas	50
Stickstoffoxyd	50
Kohlenoxyd	40
Leuchtgas	32

In einem spätern Versuche gelang es Faraday, das Sauerstoffgas einem Druck von 58,5 Atmosphären auszusetzen, bei einer Temperatur von — 95°,5 C., ohne dafs das Gas flüssig wurde. Faraday glaubt annehmen zu dürfen, dafs die Temperatur — 110° C. höher sey, als diejenige, bei welcher das tropfbar-

Digitized by Google

flüssige Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffgas gasförmig wird, ohne seinen Raumgehalt zu ändern, so dafs also eine enorme Steigerung des Druckes diese Körper nicht flüssig machen könne, wenn nicht eine weitere Temperaturerniedrigung zu Hülfe käme.

Nach Schrötter *) zeigt, mittelst starrer Kohlensäure flüssig gemachtes Chlor bei dieser niedrigen Temperatur weder auf Phosphor, noch auf Antimon eine Einwirkung, eben so ist bei derselben Temperatur pyrophorisches Eisen ohne Wirkung auf Sauerstoff und Platinschwamm ohne Wirkung auf Knallgas, Kalium bleibt in flüssigem Stickoxydul unverändert.

Dumas **) giebt dagegen an, dafs in dem mittelst fester Kohlensäure und Aether flüssig gemachten und auf — 90° C. erkälteten Chlor Phosphor, selbst wenn er auf dieselbe niedrige Temperatur gebracht wird, sich mit heftiger Explosion entzündet und auch mit Arsen, das gewöhnliche Temperatur besitzt, noch eine Entzündung eintritt. Antimon hält sich im flüssigen Chlor auch noch unverändert und letzteres läfst sich sogar, ohne Eintreten einer Reaction, darüber abdestilliren.

Donny und Mareska ***) bestätigen die Angabe von Dumas, dafs in der Kälte die Einwirkung des Phosphors und Arsens auf flüssiges Chlor an Intensität nicht abnimmt. Dasselbe gelte von dem Ammoniak, wenn es in Gasform mit flüssigem und erkältetem Chlor in Berührung komme. Auch Schwefel, Jod und Brom verbinden sich mit Chlor bei — 90°. Antimon, das man bei — 80 bis — 90° in Chlor bringt, erzeugt damit eine lebhafte Wärme- und Lichtentwickelung, jedoch hört die Einwirkung fast gänzlich auf, wenn das Metall vorher abgekühlt

*) Compt. rend. T. XX, p. 193.
**) Compt. rend. T. XX, p. 293.
***) Compt. rend. T. XX, p. 817.

Digitized by Google

war, oder wenn man trocknes Chlorgas über Antimon leitet, das in einer mit starrer Kohlensäure umgebenen Röhre enthalten ist.

Bringt man zu dem, bei — 34° krystallisirenden, ersten Hydrat der Schwefelsäure so viel Wasser, dafs sein specifisches Gewicht um 1 bis 2 Hundertel vermindert wird, so erstarrt es selbst in der heftigsten Kälte nicht mehr, sondern wird nur klebrig. Es benetzt in diesem Zustande noch andere Körper, röthet aber nicht Lackmus und wirkt weder auf Alkalien, noch auf ihre kohlensauren Salze, eben so wenig auf Jodkalium oder chlorsaure Salze.

Kalium und Natrium behalten im Chlor bei — 80° ihren metallischen Glanz.

Bringt man, nach Channing *), ein Stückchen starrer Kohlensäure mit gepulvertem Aetzkali auf Baumwolle zusammen und prefst zwischen den Fingern, so wird die Masse so heifs, dafs man sie nicht mehr zu halten vermag.

Ueber Spannkraft der Dämpfe und Hygrometrie.

Die Arbeiten von Magnus und Regnault über Spannkraft der Dämpfe, welche eine so ausgezeichnete Uebereinstimmung in den Resultaten gaben, sind früher mitgetheilt worden **). Aus theoretischen Gründen, die hier nicht entwickelt werden sollen, hat Holtzmann in einem eignen Schriftchen eine Formel für Berechnung der Spannkräfte aus der Temperatur abgeleitet, welche hier zur Vervollständigung jener Mittheilungen noch nachgetragen wird. Wenn t die Temperatur in Celsius'schen Graden von dem Eispunkte an gerechnet, p die Spannkraft in Millimetern bedeutet, so findet nach Holtzmann folgende Beziehung Statt, welche die von Magnus und Regnault gefundenen Spannkräfte sehr nahe wiedergiebt.

$$\log p = 0,65600 + \frac{7,4804 \cdot t}{236,22 + t}$$

*) Sillimann's Amer. Journ. Vol. XLVI, S. 268.

**) Diese Annalen Band LII, Heft 2.

Experimentelle Bestätigungen haben die Resultate der Regnault'schen Arbeit durch mehre Siedpunktsbestimmungen erhalten, welche in verschiedenen Höhen auf dem Mont Pila, auf dem Faulhorn und in den Pyrenäen, so wie von Martius und Bravais*) auf dem Montblanc, vorgenommen wurden. Da solche Siedpunktsbeobachtungen, wenn sie anders mit Thermometern gemacht werden, die mit gröfster Sorgfalt auf die Lage ihres Nullpunktes und die ganze Beschaffenheit ihrer Theilung controlirt sind, einen besondern Werth haben, so theilen wir hier die Beobachtungen der Herrn Martius und Bravais auf dem Montblanc und sodann die des Herrn Izarn in den Pyrenäen mit.

	Druck		Unterschied	
Temp. in Grad. C.	beobachtet.	berech. nach Regn.	in Millim.	in Graden.
99,88	756,85			
98,89	730,40			
96,71	673,99	674,92	+ 0,99	+ 0,038
90,17	529,69	528,88	— 0,81	— 0,040
87,57	478,39	478,58	+ 0,19	+ 0,010
84,40	423,74	422,86	— 0,88	— 0,052

Herr Izarn fand im Sommer 1844 in den Pyrenäen:

	Druck		Unterschied	
Temp. in Grad. C.	berech. nach Regn.	beobachtet.	in Millim.	in Graden.
97,69	699,37	700,02	— 0,65	— 0,025
97,15	685.77	685,72	+ 0,05	+ 0,002
96,18	661,89	662,35	— 0,46	— 0,019
96,35	666,02	666,94	— 0,92	— 0,037
95,40	643,19	643,26	— 0,07	— 0,003
96,17	661,63	660,78	+ 0,85	+ 0,035
96,15	661.15	669,73	+ 0.42	+ 0,017
95,21	638,70	637,37	+ 1,33	+ 0,056
95,18	638,00	637,28	+ 0,72	+ 0,030
96,81	677,32	676,92	+ 0,40	+ 0,016
96,82	677,56	676,92	+ 0,64	+ 0,026
96,21	662,62	663,13	— 0,51	— 0,021
96,22	662,86	663,10	— 0,24	— 0,010
96,29	664,49	664,46	+ 0,03	+ 0,001
95,21	638,71	638,49	+ 0,22	+ 0,009
95,24	639,41	639,26	+ 0,15	+ 0,006

*) Pogg. Ann. Bd. LXV. S. 360, 365, 368.

Digitized by Google

Seit mehren Jahren hat sich **Regnault** *) damit beschäftigt, die Methode der *Hygrometrie* zu vervollkommnen, also für die Bestimmung der Menge Wasserdampf, welche zu irgend einer Zeit in einem gegebenen Luftvolum enthalten ist, eine recht genaue und zugleich leicht ausführbare Verfahrungsweise anzugeben und zur Ausmittelung des Verhältnisses zwischen dieser Dampfmenge und derjenigen, welche dasselbe Luftvolum bei der gegebenen Temperatur im Zustande der Sättigung enthalten würde, eine vollkommen sichere Grundlage zu liefern. Hierzu wird erfordert:

1) eine richtige Tafel über die Spannkräfte des Wasserdampfs im Sättigungszustande der Luft, bei allen Temperaturen der Atmosphäre;
2) das Verhältnifs der Dichte von Wasserdampf und Luft, unter gleichen Umständen und für den Sättigungszustand der Luft;
3) die Dichte des Dampfes bei unvollkommener Sättigung der Luft.

Zur Bestimmung *der Spannkräfte* des Wasserdampfs in der Luft beim Zustande der Sättigung wählte **Regnault** dasselbe Verfahren, welches er in der oben erwähnten Arbeit über die Spannkräfte im leeren Raume angewendet hatte. Ein vollkommen trockner Ballon ward mit ganz trockner Luft gefüllt unter dem Druck der Atmosphäre, während der Ballon mit schmelzendem Eise umgeben war, und in denselben ein mit Wasser gefülltes, vor der Lampe zugeschmolzenes Kügelchen gebracht, der Ballon endlich mit einem Manometer in Verbindung gesetzt und mit Wasser umgeben, welches man nach und nach auf verschiedene Temperaturen brachte und einige Zeit auf denselben constant erhielt. Indem man die Luft stets auf dasselbe Volum zurück brachte und die verschiedenen Spannungen mafs, konnte man den Apparat als Luftthermometer gebrauchen und seinen Gang sorgfältig mit dem eines Quecksilberthermometers, welches denselben

*) Ann. de Chim. et de Phys. Ser. III, Tome XV, pag. 129.

Digitized by Google

Temperaturen ausgesetzt war, vergleichen. Hierauf brachte man das wassergefüllte Kügelchen durch einige glühende Kohlen zum Platzen und wiederholte dieselbe Versuchsreihe. Der Unterschied zwischen den Spannkräften der feuchten und der trocknen Luft gab die Spannkraft der Dämpfe Da der Sättigungspunkt im lufterfüllten Raume nur allmälig eintritt, so controlirte Regnault eine Versuchsreihe bei steigender Temperatur durch eine andere, die bei fallender Temperatur angestellt wurde. Die Resultate waren identisch und es zeigte sich, dafs die Spannkräfte im lufterfüllten Raume durchgängig etwas geringer ausfielen, als im luftleeren Raume. Zwischen den Temperaturen + 12° bis + 38° betrug der Unterschied durchschnittlich etwa 0,5 Millim. Da dieser geringe Unterschied möglicherweise von der Absorption einer kleinen Menge Sauerstoff durch das Quecksilber des Manometers herrühren konnte, wiederholte Regnault die Messung der Spannkräfte in reinem Stickstoffgas, die Differenzen blieben noch dieselben, ohne dafs es gelungen wäre, eine anderweite Fehlerquelle aufzufinden, woraus sich jener Unterschied herleiten liefse.

Was die *Dichte* des Wasserdampfs betrifft, so bestimmte Regnault dieselbe zuerst im Vacuum und unter sehr schwachen Druckkräften, um zu erfahren, ob die Wasserdämpfe hierbei wirklich dem Mariott'schen Gesetze folgen. Ein Ballon, der etwas Wasser enthielt, ward mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt und so lange evacuirt, bis die stets sich entwickelnden Wasserdämpfe alle Luft aus dem Ballon vertrieben hatten; hierauf ward der Ballon in siedend heifse Wasserdämpfe gebracht, so dafs das Wasser in demselben gleichfalls in volles Sieden kam; liefs man dann den Ballon mit einem Gefäfse communiciren, welches theilweise evacuirt war und kühl erhalten wurde, so destillirte alles Wasser aus dem Ballon über, bis auf den Dampf, der bei dem vorhandenen Druck, welcher sorgfältig mit dem Manometer gemessen wurde und bei der Temperatur von 100° C.

Digitized by Google

den Ballon füllte. Letzterer wurde nun abgeschlossen und nach dem Erkalten gewogen, mit Beobachtung der Fehlercompensation, welche schon oben (Seite 136) angegeben worden ist. Dieses Verfahren wurde bei sehr verschiedenen Druckkräften zwischen 160mm und 380mm wiederholt und gab, wenn man mit Zugrundelegung des Mariott'schen Gesetzes die Dampfdichten berechnete, Resultate zwischen 0,62229 und 0,62377, welche also nur sehr wenig von der theoretischen, d. h. aus der Zusammensetzung und dem bekannten Verdichtungsverhältnifs der Gase im Wasserdampf berechneten Werthe 0,62185 abwichen. Für Druckkräfte nahe an 760mm erhielt man merklich gröfsere Zahlen, so dafs also hier das Mariott'sche Gesetz nicht mehr streng anwendbar erscheint.

Ueber die *Dichte* des Wasserdampfs in der Luft bei Sättigung derselben, hatte Schmedding Versuche angestellt, welche bei höheren Temperaturen Dichten lieferten, welche bedeutend über die theoretische hinausgingen. Bei 13°,44 C. war die Dichte = 0,616, bei 43°,75 dagegen 0,652, so dafs man hiernach bedeutend irren würde, wollte man bei dieser Temperatur die Dichte nach dem Mariott'schen Gesetze berechnen. Regnault bediente sich zu seinen Versuchen eines Apparates, der im Wesentlichen mit dem von Schmedding gebrauchten übereinstimmte. Ein Aspirator saugte atmosphärische Luft durch drei Uförmig gekrümmte Röhren, die gefüllt mit Bimsstein, welcher mit Schwefelsäure benetzt war, vor dem Versuche gewogen waren. Die Luft trat aus der Umgebung durch eine mit benäfstem Schwamme gefüllte Glaskugel zuerst in einen Gasometer von etwa 25 Liter Gehalt, der mit Wasser abgesperrt, und in welchem über ein Drahtgeflechte benäfste Leinwand aufgehängt war. Das Rohr, welches die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft aus diesem Raume aufnahm, reichte bis in die Mitte desselben und kurz vor der Mündung des Rohres befand sich das Gefäfs eines höchst empfindlichen Thermometers, bestimmt, die Temperatur des

Digitized by Google

Luftstroms zu messen. Durch mehrfache Versuche hatte sich Regnault überzeugt, dafs die Absorption des Wasserdampfs schon in der ersten der drei Uförmig gekrümmten Trockenröhren auf das Vollständigste Statt hatte, so dafs eine zweite nur gewissermafsen als Zeuge diente. Der Apparat ward in einem Zimmer in Gang gesetzt, dessen Temperatur wenig schwankte. Die Veränderung des Randes an dem Thermometer, welches die Temperatur des Gasstromes mafs und das von 5 zu 5 Minuten mit einem Fernrohre abgelesen wurde, stieg nicht bis auf $0^{\circ},2$ C. Als Temperatur des Gasstromes konnte dennoch ohne Gefahr das Mittel aus allen Ablesungen angenommen werden. Die Dauer des Versuches ward durch Stellung des Hahnes am Aspirator von 45 Minuten bis zu 3 Stunden verändert und man beobachtete in allen Fällen ein gleiches Dampfgewicht unter sonst gleichen Umständen. Das Wasser des Aspirators liefs man jedesmal vollständig auslaufen, so dafs der Raumgehalt desselben ein genaues Mafs für die aufgesogene Luft abgab.

Um die Wassermenge in der bei 0° gesättigten Luft zu finden, wandte Regnault folgenden Apparat an. Eine senkrechtstehende Weifsblechröhre von 55 Centim. Länge und 10 Centim. Durchmesser, umschliefst eine zweite unten offene Röhre von 2 Centim. Durchmesser, die durch eine seitliche Tubulatur mit einer Bimssteintrockenröhre und dem Aspirator in Verbindung steht. Der Raum zwischen beiden Röhren ist mit zerstofsenem Eise gefüllt, das Wasser, was sich bildet, hat unten Abflufs. Wenn der Aspirator wirkt, mufs die Luft von oben nach unten die ganze Eisschichte durchstreichen, um in das untere Ende der inneren Röhre einzutreten. Sie hat demnach hinlänglich Zeit, die Temperatur von 0° anzunehmen, die Trockenröhre nimmt das Wasser auf, welches sie bei dieser Temperatur noch enthält. Uebrigens gehen die Versuche ganz wie die bei höhern Temperaturen.

Eine grofse Reihe von Beobachtungen lieferte über-

Digitized by Google

einstimmende Resultate. Die Dampfgewichte, welche man für den beobachteten Barometer- und Thermometerstand mit Zugrundelegung der Dichte 0,622 berechnete, waren sämmtlich etwas gröfser, als die beobachteten und zwar durchgängig um nahe ein Procent des Gesammtgewichtes.

Man kann hieraus schliefsen, dafs zwischen den Grenzen, zwischen welche die Beobachtungen Regnault's fallen, nämlich zwischen 0 und 27° C. die Dichten des Wasserdampfs nach dem Mariott'schen Gesetze berechnet werden können, was die Resultate Schmeddings zweifelhaft gemacht hatten, dafs ferner das Verhältnifs des Dampfgewichtes zum Gewicht eines gleich grofsen Luftvolums bei gleichem Druck und gleicher Temperatur etwas geringer ausfällt, als die theoretische Dichte des Wasserdampfs.

Zugleich dienen die Versuche über Dichte des Wasserdampfs als Bestätigung der Tafel, welche Regnault und Magnus für die Spannkräfte in niedern Temperaturen geliefert haben, indem man sehr schlecht übereinstimmende Resultate erhält, wenn man die früher von den Physikern adoptirten Tafeln zu Grunde legt.

Die Bestimmung des dritten der oben genannten Elemente, nämlich der *Sättigungsstufe* der Luft, ist die eigentlich practische Aufgabe der Hygrometrie, welche zu meteorologischen, hypsometrischen und vielen andern Zwecken am häufigsten gelöst werden mufs und wobei darum nur einfache Apparate und wenig zeitraubende Methoden zur Anwendung kommen können.

Es giebt vier Hauptmethoden, die Sättigungsstufe der Luft zu messen: 1) die chemische Methode, 2) die Methode des Haarhygrometers von Saussure, 3) die Methode des Thaupunktes (Daniell), 4) die Methode des Psychrometers, d. h. die Methode der gleichzeitigen Beobachtung zweier Thermometer, deren eines eine trockene, das andere eine benäfste Kugel hat.

Die *chemische Methode* ist ganz die, welche Schmedding und Regnault für gesättigte Luft angewendet haben, nur dafs

Digitized by Google

der Aspirator die atmosphärische Luft von einem freigelegenen Orte unmittelbar aufsaugt, während die Temperatur gerade an diesem Orte in sehr kurzen Zeitintervallen gemessen wird. Das Verhältnifs des so bestimmten Dampfgewichtes zu dem, was das gleiche Luftvolum bei demselben Barometer- und Thermometerstand im Zustande der Sättigung enthalten würde, ist dann die sogenannte *Sättigungsstufe* oder *der relative Feuchtigkeitsgehalt* der Luft. Diese Methode, so einfach im Princip und genau in ihren Resultaten, ist zu beschwerlich in der Ausführung, um zu fortlaufenden Beobachtungen zu dienen.

Die Hygrometer aus organischen Substanzen oder Absorptionshygrometer. Von allen Instrumenten dieser Art ist nur das Haarhygrometer dauernd in Gebrauch gekommen, obgleich auch diesem Instrument der Vorwurf der Veränderlichkeit und Nichtvergleichbarkeit gemacht wird. Regnault giebt an, dafs der schlechte Zustand, in welchem sich dieses Instrument meist befinde, hauptsächlich darin begründet sey, dafs man die Regeln der Construction, wie der Erfinder Saussure sie aufgestellt habe, vernachlässige; namentlich beleste man die Instrumente zu stark.

Saussure gab an, dafs ein Haar, das in den gewöhnlichen, tragbaren Hygrometer 24 Centim. lang und um eine Rolle von etwa 5 Millim. Durchmesser geschlungen ist, nie mehr als 0,2 Grammes Belastung erhalten dürfe, wenn es nicht nach einiger Zeit einen unregelmäfsigen Gang annehmen solle. Regnault nahm zu seinen Hygrometern feine, weiche Haare, die er durch 24stündiges Einlegen in Aether entfettete; er bestimmte den Punkt der gröfsten Feuchtigkeit in einem benäfsten Raume, den der gröfsten Trockenheit in einem Glascylinder, dessen Boden mit einer Schichte concentrirter Schwefelsäure bedeckt und welcher oben hermetisch verschlossen war. Um ein für allemal zu entscheiden, ob und wie vergleichbare Haarhygrometer construirt werden könnten, suchte Regnault die folgenden Fragen zu beantworten:

Digitized by Google

1) Sind Hygrometer aus einerlei Art von Haaren, welche zusammen entfettet wurden, vergleichbar?
2) Sind Hygrometer aus verschiedenen Haaren, die zusammen entfettet wurden, vergleichbar?
3) Sind Hygrometer aus verschiedenen Haaren, die nicht zusammen entfettet wurden, vergleichbar?

Die Abweichungen, welche fünf verschiedene Hygrometer der ersten Art in drei Versuchsreihen zeigten, stiegen nur auf 3 Grade, so dafs diese Instrumente zwar nicht in aller Strenge, aber doch für die meisten Beobachtungen als vergleichbar betrachtet werden können.

Fünf an Farbe und Feinheit möglichst verschiedene Arten von Haaren wurden in derselben Operation entfettet und in möglichst gleichartiger Weise zur Construction von Hygrometern verwendet; die gröfsten Unterschiede, welche diese Hygrometer zeigten, beliefen sich auf 5 Grade. Dagegen zeigten die Versuche mit Hygrometern von der unter 3 angegebenen Art so grofse Abweichungen im Gange, auch wenn sie an den Fixpunkten übereinstimmten, dafs die dritte Frage entschieden zu verneinen ist.

Regnault schlägt nun ein Verfahren vor, um eine Tafel für ein Hygrometer entwerfen und die Graduirung dieses Instrumentes, so oft als man es wünscht, berichtigen zu können. Er bereitete sich 9 Gemische von Schwefelsäure mit Wasser, in welchen auf 1 Atom Schwefelsäure 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 und 18 Atome Wasser kamen, bestimmte auf das Schärfste die Spannkraft der Wasserdämpfe, welche sich über diesen Gemischen im abgeschlossenen Raume herstellt und welche für eine bestimmte Temperatrr eine unveränderliche ist. Aus den gemessenen Spannkräften wurde durch Interpolation eine Tafel berechnet, welche Spannkraft und Sättigungsstufe für jene Gemische bei allen Temperaturen zwischen + 5° und 35° C. an-

Digitized by Google

giebt *). — Wer sich ein Hygrometer mit Hülfe dieser Tafel graduiren will, mufs sich jene Schwefelsäuregemische bereiten, und dieselben, weil bei der Mischung immer Wärme frei wird und eine Quantität Wasser verdampft, durch die Analyse sorgfältig prüfen. Einmal bereitet, lassen sich die Gemische lange Zeit in wohl verschlossenen Glasgefäfsen aufbewahren, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern.

Man bringt das Hygrometer in ein cylindrisches, oben verschlossenes Glasgefäfs, dessen Boden successiv mit reinem Wasser und den Schwefelsäuregemischen bedeckt wird. Man stellt die Versuche in einem Raume an, dessen Temperatur constant genug ist, damit ein mit dem Hygrometer verbundenes Thermometer wirklich die Temperatur der Flüssigkeit anzeigt, beobachtet den Stand des Hygrometers an einer willkürlichen Scala und erhält somit, aufser dem Punkt der gröfsten Feuchtigkeit, noch aus der oben erwähnten Tafel Anhaltspunkte genug in ziemlich gleicher Vertheilung über den ganzen Spielraum des Hygrometers, um durch Interpolation alsdann die Graduirung vollenden zu können. Den Punkt der gröfsten Trockenheit zu bestimmen, hält Regnault für unnöthig, da bei dem Gebrauche des Instrumentes dieser Punkt doch nie erreicht werde, und bei der Bestimmung das Haar in einen Zustand anormaler Zusammenziehung gerathe.

Im luftleeren Raume zeigt das Hygrometer genau dieselben Stände an, wie im lufterfüllten, erreicht dieselben aber viel rascher, selbst bei niedrigen Sättigungsstufen in wenig Minuten. Haarhygrometer, welche mit aller Sorgfalt nach diesen Vorschriften construirt sind, können für die gewöhnlichen Messungen der atmosphärischen Feuchtigkeit als vergleichbar gelten.

Die Condensationshygrometer. Die Einrichtung des Daniell'-

---

*) Man findet diese Tafel in den Ann. de Chim. et de Phys. Ser. III, Tome XV, pag. 179.

Digitized by Google

schen Hygrometers ist allgemein bekannt. Regnault findet an diesem Instrumente folgende Mängel:

1) Der Aether zeigt in seinen verschiedenen Schichten beträchtliche Temperaturunterschiede, so dafs selbst ein sehr empfindliches Thermometer nur die mittlere Temperatur der Schichten anzeigt, welche von der des ersten Thaubeschlags bedeutend abweichen kann, wenn man auch in der Nähe des Thaupunktes die Verdampfung sehr langsam bewerkstelligt.

2) Die Handhabung des Apparates erfordert, dafs der Beobachter sich lange in der Nähe desselben aufhält, was nothwendig Einflufs auf die Temperatur und die Feuchtigkeit der umgebenden Luft äufsern mufs.

3) die Verdunstung einer grofsen Menge Aether auf der Umwickelung der einen Kugel und die dadurch hervorgerufene Abnahme der Temperatur verändert den hygrometrischen Zustand der Luft, zumal da der käufliche Aether nie wasserfrei ist.

4) Wenn die Temperatur hoch und die Luft sehr trocken ist, so nimmt der oben erwähnte Uebelstand zu und es wird endlich ganz unmöglich, den Thaupunkt zu erreichen.

Die Abänderungen, welche verschiedene Physiker an dem Daniell'schen Hygrometer anbrachten, dienen nicht dazu, die genannten Uebelstände zu heben; da man danach strebte, das Sinken des Thermometers möglichst zu beschleunigen, anstatt dafs man dasselbe hätte verlangsamen sollen, so sind die abgeänderten Instrumente meist noch unbrauchbarer, als das Daniell'sche.

Regnault schlägt nun einen Condensationshygrometer vor, das übrigens, wie Poggendorff bemerkt, im Wesentlichen dasselbe ist, welches Professor Döbereiner im Jahre 1822 in Gilbert's Annalen beschrieben hat. Ein Kästchen von dünnem polirtem Silberblech pafst genau an ein weiteres Glasrohr, welches unten offen, oben mit einem Kork verschlossen ist; eine engere Glasröhre geht durch den Kork hinab bis in das Silber-

Digitized by

gefäfs, desgleichen ein Thermometer, welches die Achse der weitern Röhre einnimmt. Diese ist am oberen Ende noch mit einer Tubulatur versehen, welche mit einem Aspirator in Verbindung gesetzt werden kann. Giefst man Aether in das Blechgefäfs und läfst den Aspirator wirken, so streichen Luftblasen durch den Aether, die Temperatur desselben wird durch Verdampfung erniedrigt und zwar gleichmäfsig in der ganzen Masse, weil diese von der durchstreichenden Luft beständig in Bewegung erhalten wird. Die Temperatur des Thaupunktes kann mit diesem Apparat sehr scharf bestimmt werden. Gesetzt, man habe die erste Bethauung bei 12° beobachtet, so läfst man nun den Luftstrom einhalten; man bemerkt, dafs bei 13° der Thau verschwunden ist. Alsbald öffnet man den Hahn des Aspirators wieder, jedoch nur so weit, dafs bei langsam durchstreichender Luft die Temperatur des Aethers auf 12°,9 erhalten wird. Bemerkt man noch keine Bethauung, so beschleunigt man den Luftstrom um ganz wenig und man nähert sich dem Thaupunkt so um mehr als 0°,1 C. und zwar erfordert die ganze Beobachtung bei einiger Uebung nicht mehr als 3 — 4 Minuten Zeit.

Die Sicherheit der Temperaturbeobachtung erfordert, dafs ein zweites empfindliches Thermometer ganz in der Nähe des Apparates angebracht ist und Regnault umgiebt dieses mit einem zweiten, dem obigen ganz ähnlichen Apparat, der nur keinen Aether enthält. Das stets blanke Silbergefäfs desselben läfst durch den Contrast die Bethauung auf dem zweiten um so leichter erkennen. Bei Beobachtungen in freier Luft zeigt sich, wenn man den Apparat in der Nähe des Thaupunktes auf constanter Temperatur erhält, die grofse Veränderlichkeit im Feuchtigkeitszustande der Luft. Der geringste Luftzug von dieser oder jener Seite bethaut die Silberfläche oder führt den Thau wieder weg.

Da man alle Beobachtungen mit dem Fernrohr machen kann, so leidet die Sicherheit der Resultate bei diesem Verfahren nicht

Digitized by Google

durch die Nähe des Beobachters; es wird ferner kein Aether verdampft in der Nähe des Apparates, das Thermometer giebt genau die Temperatur des Aethers und wegen der dünnen, gut leitenden Wände des Gefäfses auch die des Thaues an. Man kann endlich weit stärkere Temperatursenkungen erhalten, als mit dem Daniell'schen Hygrometer. Regnault brachte die Temperatur an den heifsesten Sommertagen auf einige Grade unter Null. Der Aether kann sogar, was für heifse Klimate von Werth ist, durch Alkohol ersetzt werden. Die einzige grofse Unbequemlichkeit des Apparates, der voluminöse Aspirator, kann eliminirt werden, wenn man an der Tubulatur der weiteren Glasröhre ein längeres Bleirohr anbringt und durch dieses die Luft mit dem Munde einbläst.

Psychrometer. Das von August unter diesem Namen angegebene Instrument zur Messung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft ist bekannt. Die Formel, welche den Sättigungszustand der Luft durch die Temperaturen des benäfsten und des trocknen Thermometers ausdrückt, nimmt keine Rücksicht auf die Geschwindigkeit des Luftwechsels in der Nähe der Thermometerkugeln. Regnault fand aber, dafs bei zunehmender Geschwindigkeit des Luftstromes das benäfste Thermometer immer mehr unter die Temperatur des trocknen sich erniedrigt und diefs eben so wohl im trocknen, wie im feuchten Luftstrome. Ein Psychrometer, am Umfange eines Rades befestigt, zeigte einen um so gröfsern Unterschied seiner beiden Thermometerstände, je schneller man das Rad drehte. Die oben erwähnte Formel setzt ferner voraus, dafs die mit dem benäfsten Thermometer in Berührung tretende Luft sich vollständig auf dessen Temperatur erniedrige und sich mit Feuchtigkeit sättige; Annahmen, die keineswegs verbürgt sind. Zudem herrscht über mehre numerische Elemente, welche in die Formel eingehen, wie über specifische Wärme der Luft und des Dampfes, noch einige Unsicherheit. Alle diese Gründe bestimmten Regnault, die theoretischen Betrachtungen

Digitized by Google

nur in so weit gelten zu lassen, als sie die Form des mathematischen Ausdruckes für den Sättigungsgrad bestimmen und er hält es für gerathen, die Constanten durch Versuche, die unter bestimmten Umständen angestellt sind, auszumitteln und zu untersuchen, ob sich unter andern Umständen und bei Anwendung desselben Instrumentes und derselben Formel noch der wahre Flüssigkeitsgehalt finden läfst.

Die Formel von August in ihrer abgekürzten Gestalt, in welcher sie gewöhnlich gebraucht wird, ist

$$x = f' - \frac{0,558\ (t - t')\ h}{640 - t'}$$

wo t die Temperatur des trocknen Thermometers, t' die des nassen, f' die letztern entsprechende, gröfste Spannkraft und h der Barometerstand ist. Indem nun Regnault für die latente Wärme des Dampfes 610 — t', für die Dichte des Dampfes 0,622 annimmt, wird die obige Formel:

$$x = f' - \frac{0,429\ (t - t')}{610 - t'}\ h$$

Regnault brachte mehre Psychrometer mit Behältern von verschiedener Gröfse (die Form des Gehäuses, so wie die Art der Benässung zeigte sich ohne merklichen Einflufs auf das Resultat) neben einander an, einmal im Hofe des College de France, ein anderesmal im geschlossenen Hörsaale und drittens in demselben Hörsaale bei geöffneten Fenstern. Ihre Angaben wurden in kurzen Zwischenräumen aufgezeichnet und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft jedesmal auf chemischem Wege scharf bestimmt.

Im Allgemeinen stimmten bei höherer Temperatur und trockener Luft die Resultate des Versuchs mit der psychrometrischen Rechnung besser, als bei niedriger Temperatur und feuchter Luft, im Freien besser, als im geschlossenen Raume. Wo sich Abweichungen zeigten, war die psychrometrisch berechnete Sattigungsstufe der Luft gröfser, als die aus directen

Digitized by

Wägungen abgeleitete, was mit andern Worten sagen will, dafs das benäfste Thermometer nicht ganz so weit herabsank, als die Formel voraussetzt, und im geschlossenen Raume war diefs noch weniger der Fall, als im Freien, was ohne Zweifel von der geringern Bewegtheit der Luft herrührte.

Um die Angaben der Formel der Wahrheit näher zu bringen, mufste man den Coefficient 0,429 etwas vergröfsern. Nimmt man 0,486 an, so hat man für Sättigungsstufen über 0,4 fast eine vollständige Uebereinstimmung; allein für geringere Sättigungsstufen führt er zu einer gröfsern Abweichung, als der Coefficient 0,429.

Regnault hat vorerst keine neue Psychrometerformel aufgestellt, indem er zuerst die Bestimmung der latenten Wärme des Dampfes vornehmen will. Er ist der Ansicht, dafs zuvor noch eine grofse Anzahl von Versuchen unter den verschiedenartigsten Umständen angestellt werden müssen, ehe man darüber entscheide, ob es möglich sey, für das Psychrometer mit *einer* Formel auszureichen.

Ueber die Dichtigkeit des Dampfes zusammengesetzter Körper.

Die Dampfdichte zusammengesetzter Körper wird bekanntlich durch die Summe der Atomgewichtszahlen dividirt durch 2 oder 4 ausgedrückt. Eine Condensation des Dampfes im Verhältnifs von 1 : 3 war von Dumas nur bei der Essigsäure angetroffen worden. Cahours wiederholte die letztere Bestimmung mit einer Säure, die nach der Methode von Melsens *) in ganz reinem Zustande dargestellt war und erhielt die Dichte 2,72, welche einer Verdichtung von 3 Volumina in eines entspricht.

*) Comptes rend. Tome XIX, pag. 611.

Bei einer Temperatur jedoch, welche 100 bis 110° C. über dem Siedpunkte der Essigsäure liegt, fand Cahours die Dichte 2,12, und diese Zahl entspricht einer Verdichtung von 4 Vol. in eines, so dafs also die Anomalie bei der Essigsäure vollkommen verschwindet, wenn man die Bestimmung der Dampfdichte nur bei einer hinreichend hohen Temperatur vornimmt.

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchung fand Cahours *), dafs man bei den meisten flüchtigen Verbindungen, z. B. bei dem Alkohol und seinen Verwandten, bei vielen Kohlenwasserstoffen, die theoretische Dichte, d. h. diejenige, welche der Hälfte oder einem Viertel der Summe der Atomgewichtszahlen entspricht, zwar nicht unmittelbar bei dem Siedpunkte, wohl aber 30 — 40° über demselben erhält.

Die Essigsäure, die Butter- und Baldriansäure zeigen dagegen ein abweichendes Verhalten, wie die folgenden Zahlen beweisen :

Essigsäure

Temperatur. ° C.	Dichte.	Temperatur. ° C.	Dichte.
125	3,20	219	2,17
140	2,90	250	2,08
160	2,48	300	2,08
190	2,30	338	2,08

Buttersäure

Temperatur. ° C.	Dichte.	Temperatur. ° C.	Dichte.
177	3,68	261	3,07
208	3,44	290	3,07
228	3,22	310	3,07
249	3,10	330	3,07

Um hier zu der theoretischen Dichte zu gelangen, mufs man sehr weit vom Siedpunkt abstehende Temperaturen nehmen, was

---

*) Pogg. Ann. Band LXV, Seite 420.

Digitized by Google

anzudeuten scheint, dafs bei diesen Dämpfen die Cohäsion erst ziemlich weit oberhalb des Siedpunktes Null wird. Auch die vollkommen neutralen Oele des Anises uud Fenchels geben ähnliche Resultate, wie die obigen. Das Anisöl, dessen theoretische Dichte 5,18 ist, gab :

Anisöl

Temperatur. °C.	Dichte.	Temperatur. °C.	Dichte.
245	5,98	325	5,22
260	5,73	338	5,19
270	5,64		

Es scheint also wirklich, als ob das Verhältnifs 3 und 6 der Condensation im Gaszustand nicht existire. Nur das Chlorsilicium macht eine Ausnahme, indem es, wenn man 92,6 für das Atomgewicht des Siliciums nimmt, nur ein einziges Volum Dampf giebt. Auch der von Ebelmen neuerdings entdeckte Kieselsäureäther giebt unter derselben Voraussetzung nur 1 Volum Dampf.

Bineau hat die Dichte des Ameisensäuredampfes bei 111 — 118° gemessen und die Zahlen 2,12 und 2,14 gefunden, welche genau einer Verdichtung von 3 Vol. in eines entsprechen. Die Dichte des Dampfes von concentrirter Schwefelsäure fand er zu 2,28 bis 2,18. Die Dichte, welche einem Drittel-Aequivalent entspricht, ist 2,16.

Ueber Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärme von Wasser, Alkohol, Schwefeläther und Terpentinöl war schon länger bekannt. Person *) hat dieselbe noch für 10 andere Körper gemessen, für Brom, Jod, Schwefel, Quecksilber, schweflige Säure, wasserfreie Schwefel-

*) Pogg. Ann. Bd. 65, S. 426.

Digitized by Google

säure, Schwefelsäure mit 1 Atom Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chlorwasserstoffäther und Holzgeist.

Die Verdampfungswärme der schwefligen Säure und des Salzsäureäthers konnte gefunden werden, indem man eine abgewogene in ein Glaskügelchen eingeschmolzene Menge verdampfen liefs, nachdem man das Glaskügelchen unter Wasser versenkt hatte, so dafs nur noch die Spitze des angeschmolzenen Röhrenstückes hervorsah. Die Temperaturerniedrigung des Wassers gab ein Mafs der Verdampfungswärme.

Für die andern Substanzen fand man die Verdampfungswärme, indem man sie unter den Umständen, in welchen sich das Wasser bei dem Leidenfrost'schen Versuch befindet, allmälig verdampfen liefs, und die Dauer der Verdampfung bestimmte. Unter diesen Umständen wird die Flüssigkeit der Wärme nur durch die sie tragende Dampfschichte zugeführt und, wenn die Schichte sehr dünn ist, haben die Unterschiede in der Natur der Flüssigkeit keinen merklichen Einflufs. Die Formel *), welche die Verdampfungswärme durch die Dauer derselben ausdrückt, gilt darum gleich gut für alle angewandten Flüssigkeiten, wenn die Temperatur der heifsen Fläche nicht um mehr als 100 — 150° den Siedepunkt übersteigt.

Die Methode des Versuches besteht nun darin, dafs eine kleine Schale von Silber oder Platin über einer Oellampe aufgehängt wird, dafs man eine abgewogene Menge der Flüssigkeit darauf tröpfelt, die Zeit der Verdampfung mifst und dann die Temperatur der Schale durch Eintauchung bestimmt. Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten erhält man schon eine hinreichend hohe Temperatur, wenn man den Tiegel in eine siedende Salzlösung taucht. Für Quecksilber mufs er rothglühend erhalten werden, da sonst die Dämpfe diese schwere Flüssigkeit nicht zu tragen vermögen.

---

*) Comptes rend. Tome XVII, pag. 495.

Digitized by Google

Person fand, dafs die Verdampfungswärmen der Atome genau in der Ordnung der Siedepunkte stehen. Wenn eine Substanz bei höherer Temperatur siedet, so braucht sie auch mehr Wärme zur Verdampfung, welches ihre chemische Zusammensetzung seyn mag. Körper von gleichen Siedpunkten haben gleiche Verdampfungswärmen.

Eine krumme Linie, worin die Siedepunkte als Abscissen, die Verdampfungswärme der Atome als Ordinaten angenommen sind, zeigt für die untersuchten Körper einen so regelmäfsigen Lauf, dafs daraus die Verdampfungswärme einer Substanz, deren Siedpunkt zwischen — 10° und + 350° fällt, gefunden werden kann, wenn ihr Atomgewicht und Siedepunkt bekannt sind.

Person zieht den weiteren Schlufs, dafs, wenn man Körper von verschiedener chemischer Zusammensetzung unter gleichen Umständen in Dampf verwandelte, auch gleiche Wärmemengen für die Atomgewichte nöthig wären; ein Gesetz, welches dem von Dulong und Petit für die specifische Wärme analog ist.

Wasserfreie Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff bilden, wenn sie unter gleichen Umständen verdampfen, ein gleiches Dampfvolum mit gleicher Wärmemenge. Dasselbe gilt von Alkohol und Holzgeist, von Quecksilber und wasserhaltiger Schwefelsäure. Es scheint demnach, dafs das Gesetz von Dulong, wonach Gase von der verschiedensten Zusammensetzung durch gleiche Wärmemengen, welche einem Atom zugeführt werden, auch um gleich viel ausgedehnt werden, auch noch auf die sehr bedeutende Raumvergröfserung Anwendung finden, welche bei dem Uebergange aus der tropfbarflüssigen in die Gasgestalt eintritt. Alsdann müssen aber Körper von höherem Siedpunkte nothwendig gröfsere Verdampfungswärmen haben, weil sie gröfsere Dampfvolumina erzeugen.

Digitized by

Thermochemische Untersuchungen *).

Andrews hatte aus früheren thermochemischen Versuchen die Folgerung gezogen, dafs die bei der Wechselwirkung von Säuren und Basen entwickelte Wärme nicht von dem sauren Bestandtheil einer Verbindung, sondern nur von dem basischen bedingt werde. Zur Bestätigung dieses Satzes, welcher von Hefs angegriffen worden war, hat nun Andrews eine neue Reihe von Versuchen angestellt. Hefs hat gerade den umgekehrten Satz aufgestellt, dafs verschiedene Basen bei Verbindung mit derselben Säure gleiche Wärmemengen entwickeln. Andrews **) glaubt, dafs es bei dem gegenwärtigen Zustand chemischer Kenntnisse, nicht möglich sey, die angeregte Frage durch Verbindung wasserfreier Säuren und Basen zu entscheiden. Eben so wenig können Versuche mit concentrirten Säuren einfache thermische Resultate liefern, da einzelne Säuren nur durch Verdünnung mit Wasser schon bedeutende Wärmemengen entwickeln, während andere keine Spur einer solchen Wirkung zeigen.

Es blieb also Nichts übrig, als die Versuche mit sehr verdünnten Lösungen zu machen. Das Säurehydrat kann dabei als Verbindung von reiner Säure mit Wasser angesehen werden, und die Wärme, welche bei Neutralisation derselben durch eine Base entsteht ist der Effekt der Austreibung eines Aequivalents basischen Wassers.

Als Base zur Austreibung anderer, wurde *Kalihydrat* in verdünnter Lösung angewendet. Es wurde in einer dünnen langen Messingröhre abgewogen, diese dann in die äquivalente Lösung des zu zersetzenden Salzes, welche sich in einem Glasgefäfse befand, sorgfältig hinabsenkt, so dafs sie darin schwimmen blieb

*) Siehe diese Annalen Bd. XXXIV, S. 238, Bd. XL, S. 127, Bd. LII, S. 172. An der zuletzt citirten Stelle hat man in dem Berichte über Graham's Arbeiten überall Gran anstatt Grm. zu lesen.

**) Pogg. Ann Bd. 66, S. 31.

und fast durch die ganze Tiefe der Flüssigkeit reichte. Das Gewicht beider Flüssigkeiten betrug 1000 Gran, wovon die Salzlösung etwa 700 Gran ausmachte.

Um beiden Flüssigkeiten gleiche Temperatur zu ertheilen, ward das Messinggefäfs rasch umgerührt und ein empfindliches Thermometer, welches in die Salzlösung tauchte, gab die Endtemperatur an. Sobald diese constant geworden war, ward das Messinggefäfs mit einer Zange angefafst, sein Inhalt in die Salzlösung gegossen, die Mischung rasch umgerührt und der nun eintretende Thermometerstand aufgezeichnet.

Die entwickelte Wärme stieg selten über 3° F. und die Endtemperatur lag etwa 1° F. über der umgebenden Luft.

Die Summe der Wasserwerthe von Thermometer, Glasgefäfs und Glasstab betrugen 76 Gran, so dafs die gefundenen Temperaturen mit 1,076 zu vervielfachen waren. Die Correction wegen der specifischen Wärme der resultirenden Mischung wurde nicht vernachlässigt, obgleich die specifische Wärme von nur einigen der Flüssigkeiten direct bestimmt war. Für die übrigen, so wie für die gefällten Oxyde wurde die specifische Wärme nach den Versuchen von Regnault geschätzt.

Im Folgenden sind die Temperaturerhöhungen enthalten, welche durch Zersetzung mehrer Reihen gleichbasischer Salze durch Kali erhalten wurden, bezogen auf eine Wassermasse, die mit der resultirenden Lösung gleiches Gewicht hat, also die Temperaturerhöhung, welche 1000 Gran Wasser durch die entbundene Wärmemenge erfahren hätten.

1) Die *Kalksalze.* Salpetersaurer, unterschwefelsaurer und essigsaurer Kalk und Chlorcalcium wurden mit Kali zersetzt und gaben im Durschschnitt — 0°,36 F. Wärme oder eine Abkühlung von 0°,36 mit Abweichungen von höchstens 0,03 vom Mittel.

2) Die *Talkerdesalze* gaben zwar auch eine Temperaturerniedrigung, die Zersetzung ist aber zu unvollkommen, um richtige Wärmeresultate liefern zu können.

Digitized by Google

3) *Baryt-* und *Strontiansalze* gaben bei der Zersetzung durch Kali keine Temperaturveränderung.

4) Die *Natronsalze*, welche angewendet wurden, waren salpetersaures, schwefelsaures, kohlensaures Natron und Chlornatrium. Im Durchschnitt beobachtete man eine Temperaturerhöhung von + 0,08° F. mit einer Abweichung von 0°,06 vom Mittel.

5) *Ammoniaksalze*. Schwefelsaures, salpetersaures, kleesaures und weinsaures Salz, endlich Chlorammonium gaben im Mittel + 0°,725 mit einer Abweichung von nur 0°,005 vom Mittel. Das neutrale, phosphorsaue Ammoniak zeigte keine constanten Resultate. Dieses Salz hat die Eigenthümlichkeit bei einem Zusatz von einem zweiten Aequivalent Ammoniak 0°,18 Wärme zu entwickeln; was möglicher Weise daher rührt, dafs das neutrale Salz bei der Verdampfung einen Theil seines Ammoniaks hergegeben hatte, und bei Zusatz von neuem Ammoniak erst wieder in den normalen Zustand zurückkehrt. Die Zersetzung des neutralen Salzes durch Kali gab [illegible]inmal 0[illegible]8, ein anderesmal 1°,0. Zieht man von dem Mittel [illegible],99 die[illegible]en erwähnten 0°,18 ab, so erhält man 0°,80 Wärmeentwickelung für die einfache Ersetzung des Ammoniaks durch ein Aequivalent Kali, eine Zahl die von dem oben gegebnen Mittel 0°,725 nicht bedeutend abweicht.

6) *Mangansalze*. Schwefelsaures Manganoxydul und Manganchlorür gaben 1°,04 Wärme, das bernsteinsaure Manganoxydul einen etwas gröfsern Werth 1°,15.

7) *Eisenoxydulsalze*. Das schwefelsaure Salz und das Chlorür gaben + 1°,60 F. mit Abweichung von 0°,03.

8) *Zinksalze*. Schwefelsaures, salpetersaures Zinkoxyd, Chlor-, Brom- und Jodzink, gaben + 1°,74 mit Abweichung von 0°,04. Das essigsaure Zink liefert bei Zusatz von einem Aequivalent Kali einen Niederschlag von basischem Salze und ein zweites Aequivalent Kali bewirkt noch einen weiteren Niederschlag. Wie zu erwarten stand, fiel die durch ein Aequivalent

Digitized by Google

Kali entbundene Wärme nicht so hoch aus, als das obige Mittel. Man erhielt + 1°,31 F.

9) *Quecksilbersalze.* Das einzige zu diesen Versuchen geeignete Salz ist das Chlorid. Drei Versuche lieferten die Wärmemengen 1°,89, 1°,31 und 1°,87 F.

10) *Bleisalze.* Salpetersaures und essigsaures Bleioxyd gaben 2°,83 F. mit Abweichung von 0°,07. Bei diesen Salzen ist die Zersetzung nie vollkommen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist stark alkalisch und enthält noch Blei gelöst. Die oben gegebene Zahl ist daher auch nur ein Theil der beim Austausch von Bleioxyd gegen Kali entwickelten Wärme.

11) *Kupfersalze.* Schwefelsaures, salpetersaures Kupferoxyd und Kupferchlorid gaben + 2°,95 mit Abweichung von 0°,05 F. Essigsaures Kupferoxyd lieferte + 3°,15, also etwa $^1/_{15}$ Wärme mehr als die übrigen Salze.

12) Von *Silbersalzen* wurde nur das salpetersaure untersucht. Es gab im Mittel von drei Versuchen + 3°,93 F. mit Abweichung von 0°,03 vom Mittel.

13) Die *Eisenoxydsalze* sind schwer in neutralem Zustande zu erhalten. Chlorid- und schwefelsaures Eisenoxyd wurden durch Hineinleiten von Chlor in die Lösung der Oxydulsalze erhalten. Ersteres gab in drei Versuchen im Mittel 3°,93, letzteres 4°,27 Wärme, die Abweichung beider Zahlen erklärt sich genügend aus der Unsicherheit in der Zusammensetzung.

Während also die Temperaturveränderung, welche bei dem Austausch verschiedener Basen gegen Kali erzeugt wird, zwischen — 0°,34 und + 4°,28 schwankt, variirt dieselbe für ein und dieselbe Base, welche in verschiedenen Salzen durch Kali ersetzt wird nur zwischen den engen Grenzen der Beobachtungsfehler. Die Abweichungen, welche diese Grenze überschreiten, rühren von unvollkommner Zersetzung her und liegen jedesmal in dem Sinne, welchen die Theorie andeutet und man kann somit den Satz als erwiesen betrachten, *dafs, wenn eine Base eine andere aus*

Digitized by Google

irgend einer ihrer neutralen Verbindungen austreibt, die entwickelte oder verschluckte Wärmemenge immer dieselbe ist, welche Säure das Salz enthalte, wenn die Basen nur dieselben sind.

Dieser Satz ist durch die vorstehenden Versuche begründet, welche Ansicht man auch über den Vorgang beim Austauche der Basen haben mag, ob man diesen als einfache Ersetzung einer Base durch die andere, oder als eine Reihe gesonderter chemischer Vorgänge betrachtet, so dafs man im Endresultat nur die algebraische Summe der verschiedenen, zum Theil entgegen gesetzten Wärmeeffekte hat.

So entwickeln die in den festen Zustand übertretenden Basen ihre latente Wärme und die Absorption von Wärme bei der Zersetzung der Kalk- und Talkerdesalze durch Kali scheint anzudeuten, dafs der Hydratzustand, welchen die eintretende Basis aufgiebt, die austretende annimmt, hinsichtlich des endlichen Wärmeeffektes eine Rolle spielt; da man doch nicht annehmen kann, dafs Kalk- und Talkerde stärkere Basen seyen, als Kali.

Andrews sucht noch den Satz, dafs wenn die Vereinigung zweier Körper von einer bestimmten Wärmeentbindung begleitet ist, bei der Trennung derselben eine gleich grofse Wärmemenge verschluckt werde, experimentell zu begründen. Hierzu ist allein erforderlich, die Wärmeveränderungen zu untersuchen, welche entstehen, wenn von drei Basen, Kali, Kupferoxyd und Wasser, die erste die dritte, die erste die zweite und die zweite die dritte verdrängt. Die erste Wärmeveränderung mufs der Summe der beiden letzten gleich seyn.

Salpetersaures Wasser durch Kali und Kalk zersetzt, giebt die Wärme 6°,76 und 7°,20 der Unterschied dieser Zahlen — 0°,44. Die directen Versuche geben bei Austreibung von Kalk durch Kali — 0°,37. Schwefelsaures Wasser durch Kali giebt + 7°,29, durch Ammoniak 6°,46. Der Unterschied dieser beiden Zahlen ist + 0°,75; der directe Versuch gab für Aus-

tausch von Ammoniak gegen Kali + 0°,72. — Zinkoxyd mit schwefelsaurem Wasser giebt 5°,40, diefs von 7°,23 abgezogen, läfst 1°,83 für die Austreibung von Zinkoxyd durch Kali; der Versuch gab 1°,87. Man sieht, dafs die Abweichungen von dem theoretischen Resultate, welche hier noch Statt finden, innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegen.

Einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Wärmeentwickelungen und andern Eigenschaften der Basen, hat Andrews nicht aufgefunden.

Es ist oben erwähnt worden, dafs Andrews die specifische Wärme einiger Lösungen gemessen hat. Er brauchte hierzu einen Thermometer mit grofsem Behälter, der so viel Quecksilber enthielt, dafs es bei der Siedetemperatur gerade in die Röhre zu treten begann. Eine Marke an der Röhre, welche einer etwas höhern Temperatur entsprach, gab den Punkt an, bis zu welchem das Thermometer bei jedem Versuche erwärmt wurde. Man liefs dasselbe alsdann, zuerst zu wiederholtenmalen in destillirtem Wasser, dann in den verschiedenen Lösungen erkalten, deren specifische Wärme gemessen werden sollte. Bei gleichen Gewichtsmengen drückte das umgekehrte Verhältnifs der Temperaturzunahme unmittelbar die specifische Wärme aus. Die Resultate verschiedener Versuche weichen nur sehr wenig von einander ab. Andrews fand für schwefelsaures Kali die specifische Wärme 0,973, für salpetersaures Kali 0,975, für Chlorkalium und essigsaures Kali 0,971.

C. Grassi *) hat sich damit beschäftigt, die Wärmemengen zu messen, welche bei der Verbindung verschiedener, einfacher und zusammengesetzer Körper mit Sauerstoff frei werden.

Um die Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu finden, wurde ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoffgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas aus sorgfältig gereinigten Gasen dargestellt. Dieses Ge-

*) Journ. de pharm. T. VIII, p. 170.

menge strömte aus einem Gasometer, worin sein Volum, der Druck und die Temperatur, welchen das Gas ausgesetzt war, gemessen wurden, durch eine feine Oeffnung in eine Metallbüchse, wo es zur Verbrennung gelangte; dieser Verbrennungsraum war mit einem weitern Gefäfse von Metallblech umgeben. Der Raum zwischen beiden Gefäfsen enthielt das Wasser, durch dessen Temperaturerhöhung die Menge der entbundenen Wärme gemessen wurde. Das Wasser wurde etwas kühler als das umgebende Medium angewendet, damit durch die Aufnahme von Wärme während der ersten Hälfte des Versuchs der Verlust in der zweiten Hälfte ausgeglichen wurde. Das Wasser wurde während des Versuchs in beständiger Bewegung erhalten und die Thermometer hatten einen grofsen Gang, so dafs noch $^1/_{100}$ Grad beobachtet werden konnte.

Ein Liter *Wasserstoffgas* bei 0° und einem Druck von 760 Millim. gab im Mittel aus 9 Versuchen 3120° C. Die einzelnen Versuche weichen höchstens um 18 Einheiten vom Mittel ab. Ein Gramm Wasserstoffgas entwickelt 34666 Wärmeeinheiten.

Kohle, die durch Calcination von Zucker in einem verschlossenen Gefäfse gewonnen worden war, wurde in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas durch Berührung mit einer bereits brennenden Kohle angezündet; sie ward vor und nach dem Versuche gewogen. Der Versuch dauerte 2 — 6 Min. und die Temperatur stieg von 3° bis 9°,5.

Ein Gramm Kohle gab im Mittel aus 12 Versuchen 7714 Wärmeeinheiten. Die einzelnen Versuche gaben eine Abweichung von höchstens 87 Einheiten. Ein Gramm Sauerstoff giebt also bei seiner Verbindung mit Kohle 2892 Wärmeeinheiten.

Kohlenoxydgas wurde aus kleesaurem Kali und Schwefelsäure bereitet, die Kohlensäure ward durch Kali absorbirt und das Kohlenoxydgas mit seinem gleichen Volumen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas gemengt. Von dem verbrannten Gase hat man alsdann $^1/_3$ zu nehmen, von der entbundenen Wärme die-

Digitized by Google

jenige abzuziehen, welche von der Verbrennung des Wasserstoffs herrührt.

1 Liter Kohlenoxydgas gab im Mittel aus 6 Versuchen 2358 Einheiten mit Abweichung von höchstens 47 Einheiten vom Mittel.

Sumpfgas wurde durch Erhitzen von essigsaurem Kali mit kaustischem Kalk dargestellt mit zweimal seinem Volum Sauerstoffgas gemengt und gab so bei der Verbrennung nur Wasser und Kohlensäure. 1 Liter des Gases bei 0° und 760 Millim. Druck gab im Mittel von 4 Versuchen 7946 Wärmeeinheiten, mit einer Abweichung von 63 Einheiten vom Mittel.

Oelbildendes Gas wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol dargestellt. Die Reinigung ist äufserst langwierig; um das Gas vollkommen geruchlos zu erhalten, mufste es in absolutem Alkohol, in alkalischer Lauge und in concentrirter Schwefelsäure gewaschen werden. Mit dreimal seinem Volum Sauerstoff gemengt, verbrennt es vollständig. 1 Liter gab im Mittel aus 5 Versuchen 10756 Einheiten mit einer Abweichung von 180 Einheiten vom Mittel.

Terpentinöl vollkommen rein gab 10496 Wärmeeinheiten auf 1 Gramm und 68349 auf ein Liter Dampf, im Mittel aus 4 Versuchen mit einer Abweichung von 67 Einheiten in der ersten Zahl.

Absoluter Alkohol gab im Mittel aus 4 Versuchen auf 1 Gramm 6556 Wärmeeinheiten mit einer Abweichung von 57 Einheiten. 1 Liter Dampf giebt 13740 Einheiten.

Holzgeist gab im Mittel aus 8 Versuchen 5839 mit einer Abweichung von 115 Einheiten vom Mittel. Ein Liter Dampf giebt 8502 Einheiten.

Nimmt man das Gesetz von Hefs, dafs nämlich immer gleiche Wärmesummen entbunden werden, *eine Verbindung mag direct, oder sie mag indirect in mehren Stadien zu Stande kommen*, für die hier untersuchten Körper an, so ergiebt z. B.

Digitized by Google

die Vergleichung der Verbrennungswärme der Kohle mit der des Kohlenoxyds für die Verbindung des ersten Aequivalents Sauerstoff mit der Kohle 3621 Wärmeeinheiten, während bei der Verbindung des zweiten Sauerstoffatoms 4716 Einheiten frei werden. Diese Zahlen verhalten sich wie 1 : 1,3 und man sieht, dafs man mehr als die Hälfte der Verbrennungswärme der Kohle in den Hochöfen verliert, in welchen das Kohlenoxyd nicht benutzt wird.

Das **Welter**'sche Gesetz wird durch die Werthe, welche die vorliegende Untersuchung **Grassi**'s geliefert hat, nicht bestätigt, denn für 1 Gramm absorbirten Sauerstoffs giebt

die Kohle 2892 Einheiten,
der Wasserstoff 4333 „

Zahlen, welche sich sehr nahe, wie 2 : 3, verhalten. Endlich gaben für 1 Liter verbrauchten Sauerstoffs

das Sumpfgas 3973 Einheiten,
ölbildendes Gas 3585 „

Werthe, welche zu verschieden sind, als dafs man ihre Differenz blofsen Beobachtungsfehlern zuschreiben könnte. Dagegen bestätigen die oben gegebenen Zahlen die Ansicht von **Hefs**, dafs eine Verbindung bei ihrem Verbrennen immer weniger Wärme entwickelt, als die Elemente der Verbindung, wenn sie einzeln verbrennen, zusammen geben. Z. B. ein Liter Sumpfgas giebt 7946 Wärmeeinheiten, der darin enthaltene Kohlenstoff = 0,549 gr. würde geben 4235 Einheiten, der Wasserstoff = 0,378 gr liefert 6168 Einheiten; die Summe ist 10403 um 2457 Einheiten gröfser, als der Verbrennungswerth des Sumpfgases. 1 Liter ölbildendes Gas giebt 10756 Einheiten. Die Elemente dieses Gases würden 14657,4, also 3901 Einheiten mehr entwickeln.

Digitized by Google

Wärmeleitung fester Körper *).

Die mathematische Analyse lehrt, dafs man das Leitungsvermögen fester Körper dadurch bestimmen kann, dafs man an einem Ende einer sehr dünnen und langen homogenen, cylindrischen oder prismatischen Stange eine constante Wärmequelle anbringt und die Temperatur der Stange in verschiedenen Abständen vom erwärmten Ende beobachtet. Wenn Gleichgewicht eingetreten ist, nehmen die Ueberschüsse der beobachteten Temperaturen über die der umgebenden Luft in geometrischem Verhältnisse ab, wenn die Abstände um gleiche Unterschiede wachsen. Der Punkt, in welchem trotz der fortwährend zugeleiteten Wärme kein Temperaturüberschufs über die Umgebung mehr Statt findet, weil die Wärme sämmtlich durch Seitenausstrahlung abgeleitet wird, ehe sie dorthin gelangt, wird bei verschiedenen Substanzen ungleichen Abstand von der Wärmequelle haben und er wird zwar um so näher an derselben liegen, je schlechter die Substanz leitet. Die Wärmeleitungsvermögen verhalten sich wie die Quadrate dieser Abstände.

Diesem theoretischen Resultate entsprechen aber die Versuche, welche zu seiner Bestätigung von Biot und von Despretz angestellt wurden, keineswegs. Die Temperaturen nehmen in den meisten Fällen viel schneller ab, als der geometrischen Progression entspricht und der Grund des Unterschiedes kann darin liegen, dafs bei der Herleitung des erwähnten Gesetzes angenommen ist, die Geschwindigkeit der Abkühlung wachse proportional dem Temperaturüberschusse, was doch nur innerhalb sehr enger Grenzen richtig ist, oder darin, dafs die Wärmeleitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen als unveränderlich vorausgesetzt ist. Auch verlangt die Theorie, dafs die Stange

*) Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 1.

Digitized by Google

ganz homogen und dünn genug sey, damit in allen Punkten eines Querschnitts einerlei Temperatur herrsche. Despretz aber nahm zu seinen Versuchen Stangen, deren quadratischer Querschnitt 21 Millim. Seite hatte und in welche in gleichen Abständen Löcher von 6 Millim. Durchmesser und 14 Millim. Tiefe eingebohrt waren. Diese Löcher wurden mit Quecksilber gefüllt und dienten zur Aufnahme der Thermometer; da sie aber ¹/₈ des ganzen Querschnitts ausmachten, so mufsten sie der Homogeneität und der normalen Wärmefortpflanzung bedeutenden Eintrag thun.

Langberg hat neuerdings zur Prüfung der mathematischen Theorie der Wärmeleitung Versuche im Laboratorium des Hrn. Magnus angestellt, wobei die oben erwähnten Mifsstände vermieden waren. Die Stangen wurden ganz dünn angewendet, ihre Continuität wurde nicht unterbrochen und sie wurden um sehr wenig über die Temperatur der Umgebung erwärmt. Zur Messung der Temperaturen wandte Langberg eine Thermosäule, aus nur zwei Elementen Wismuth und Antimon, an. Die zwei einzig vorhandenen Löthstellen wurden facettenartig zugefeilt, so dafs sie eine Fläche von 1,7 Millim. Länge und 0,7 Millim. Breite darboten, welche durch eine Spiralfeder jedesmal auf gleiche Weise gegen die untere Seite der Stange angedrückt wurde. Versuche zeigten, dafs die Multiplicatornadel immer wieder genau denselben Ausschlag gab, so lange die Temperatur der untersuchten Stelle constant blieb.

Die constante Erwärmung der Stange am einen Ende geschah durch kochendes Wasser; die Stange ging durch einen Kork, der in eine Oeffnung des Kochgefäfses eingesteckt wurde und sowohl die Thermosäule, als der zu untersuchende Theil der Stange waren durch zwei doppelte Messingschirme gegen den Einflufs der Strahlung der Säule geschützt. Etwa 3 Stunden waren nöthig, um in der Stange das Temperaturgleichgewicht herzustellen. Die Beobachtung ging immer von der weniger er-

Digitized by Google

wärmten zu der wärmeren Stelle fort und zwischen dem Ende einer solchen Beobachtungsreihe und dem Anfange der folgenden liefs man wenigstens ¼ Stunde Zeit verfliefsen, damit die Thermosäule sich wieder gehörig abkühlen konnte.

Der angewendete Muliplicator gab nur bis zu 6° Ablenkungen, welche der Intensität des erregten electrischen Stromes, oder der Stärke der Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen proportional waren. Für gröfsere Ablenkungen wurde nach der aus den Versuchen Melloni's hinlänglich bekannten Methode eine Tafel entworfen, welche die jeder Ablenkung entsprechende Stromintensität angiebt. Da diese Intensitätstafel nur etwa auf 0°,1 verbürgt werden kann, da bei den Ablesungen ein Fehler von 0°,1 bis 0°,2 möglich ist, da ferner die Variation des Nullpunkts der Nadel Fehler von 0°,1 befürchten lassen, so entsteht hieraus eine Unsicherheit von etwa 0°,5. Ein gleicher Fehler kommt noch hinzu wegen der Luftströmungen im Zimmer und der daraus folgenden partiellen Erwärmungen und Abkühlungen einzelner Stellen, so dafs ein Unterschied von einem Multiplicatorgrad zwischen Beobachtung und Berechnung nach einer theoretischen Ansicht, noch nicht gegen die Richtigkeit der Letztern beweisen kann. Ein Multiplicatorgrad entspricht selbst bei den gröfsten Ablenkungen nur 0°,4 C.

Es wurden zu den Versuchen Drähte oder dünne Stangen von Kupfer, Zinn, Blei und Stahl angewendet und zwar mit ihrer metallischen Oberfläche, da die hier mitzutheilenden Versuche die Bestätigung des analytischen Gesetzes der Wärmeleitung, nicht die Messung der Leitungsfähigkeit zum Zweck hatten. Die Resultate sind im Wesentlichen die folgenden:

1) Das Biot'sche Gesetz, dafs in einer sehr dünnen und langen Metallstange, deren eines Ende auf einer unveränderlichen Temperatur, höher als die der umgebenden Luft, gehalten wird, nach eingetretenem Gleichgewicht der Temperatur, der Ueberschufs der Temperatur eines Punktes der Stange über die con-

Digitized

stante Temperatur der Luft, *in einer geometrischen Progression* abnimmt, wenn der Abstand des Punktes von dem erwärmten Ende *um gleiche Differenzen* wächst, — wird im Allgemeinen durch die angeführten Versuche *nicht* bestätigt und ist für die meisten Metalle nur für sehr kleine Temperaturüberschüsse wahr. Unter den untersuchten Metallen ist Kupfer das einzige, an welchem das Gesetz sich bei höhern, wenigstens bis 30° gehenden Temperaturüberschüssen bestätigt. Bei Zinn findet es schon keine Anwendung mehr, wenn der Ueberschufs etwa 4° C., bei Stahl, wenn er 2 — 3° C. beträgt und endlich bei Blei ist das Gesetz schon bei 1° Temperaturunterschied nicht mehr anwendbar.

2) Die Ursache dieser Abweichung der Beobachtung von dem mathematischen Gesetze, liegt darin, dafs bei Herleitung dieses letztern die äufsere und innere Leitungsfähigkeit der Körper für die Wärme als unabhängig von der Temperatur betrachtet sind. Für den Fall, dafs man sie als Functionen der Temperatur annimmt, kann man eine angenäherte Formel für die Wärmevertheilung in der Stange finden, die mit der beobachteten sehr gut übereinstimmt.

3) Die von den Physikern seither nach dem Biot'schen Gesetze abgeleiteten Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit fester Körper sind also unrichtig und können nur als eine grobe Annäherung gelten.

4) Der Coefficient der Wärmeleitungsfähigkeit kann nach dem Biot'schen Gesetze nur für sehr kleine Temperaturüberschüsse abgeleitet werden.

5) Die erwähnten Versuche liefern den Beweis, dafs die Thermosäule zur Messung sehr kleiner Temperaturdifferenzen an festen Körpern mit Nutzen angewendet werden kann, wie z. B. zur experimentellen Begründung der Gesetze der Wärmevertheilung an der Oberfläche verschiedener Körperformen, die an irgend einem Punkt dem Einflusse einer constanten Wärmequelle ausgesetzt sind.

Digitized by Google

Ueber die Zersetzung des Wassers durch Metalle, bei Gegenwart von Säuren und Salzen.

Millon *) hat die Beobachtung gemacht, dafs die Wirkung verdünnter Säuren auf Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Kupfer u. s. w. in der Regel mehr oder weniger bedeutend erhöht wird durch Zusatz der Lösungen gewisser Metallsalze, selbst wenn diefs in sehr geringer Menge geschieht. Die von ihm beschriebenen Thatsachen sind folgende :

Dünnes *Zinkblech*, von 100 — 102 Quadratcentimeter Oberfläche auf ein Gewicht von 15 Grm., wurde mit 1½ Deciliter verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure SO_3, HO und 12 Theile Wasser) in Berührung gebracht und nach zehn Minuten der Gewichtsverlust bestimmt. In fünf anderen Flaschen wurden gleichgrofse Stücke des Zinkblechs mit derselben Menge Säure übergossen und gleichzeitig einige Tropfen einer Lösung von Platinchlorid (1 Thl. auf 10 Thl. Wasser) und gesättigter Lösungen von Brechweinstein, arseniger Säure, schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Silberoxyd zugesetzt. So ergaben sich folgende relative Verluste :

1.	Mit der reinen Säure		. . . .	1
2.	»	4 Tropfen	Platinchlorid	149
3.	»	15 »	arseniger Säure	123
4.	»	10 »	schwefelsaurem Kupferoxyd	45
5.	»	10 »	Brechweinstein	29
6.	»	15 »	schwefelsaurem Silberoxyd	2,4.

Die Wirkung des Platinchlorids tritt nicht allein augenblicklich auf, sondern sie nimmt auch stets zu; die der arsenigen

*) Compt. rend. T. XXI p. 37.

Digitized by Google

Säure entwickelt sich dagegen nur allmälig, kommt aber dann bald der des Platinchlorids gleich; auch die der übrigen drei Metalllösungen nimmt mit der Zeit zu. Die Beschleunigung der Auflösung hängt übrigens zum Theil von der Menge des zugesetzten Metallsalzes ab und steigt bis zu einem gewissen Grad mit dieser.

Auflösungen von Kobalt, Nickel, Zinn, Kadmium, Chrom, Blei, Antimon und Wismuth beschleunigen die Wasserstoffentwickelung mit Zink und Schwefelsäure ebenfalls, doch nicht in so ausgezeichnetem Grade. Dagegen wird dieselbe durch einige Tropfen einer Lösung von Quecksilberchlorid sehr verzögert, indem sich das Zink mit einer dünnen Amalgamschichte bedeckt. 20,978 Grm. Zink in so viel verdünnte Schwefelsäure (1 S., 10 Wasser) gebracht, dafs sich das Metall in 1½ Stunden völlig gelöst haben würde, verloren in Berührung mit Quecksilberchlorid nach 70 Stunden nur 0,343 Grm.

Auch in Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure beschleunigt ein Zusatz von Platinchlorid die Lösung des Zinks bedeutend. Dagegen zeigt das Quecksilberchlorid bei der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten concentrirten Essigsäure keine schützende Wirkung. Buttersäure verhält sich der Essigsäure ganz ähnlich; bei Citronsäure, Weinsäure, Traubensäure (1 S. und 5 — 8 Theile Wasser) bewirkte ein Zusatz von Platinchlorid, schwefelsaurem Kupferoxyd und arseniger Säure eine reichliche Wasserstoffentwickelung.

Ferner löst sich das Zink, auf Zusatz kleiner Mengen von Platinchlorid, in verschiedenen wässerigen Salzlösungen, (Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaures Natron, Kali, Magnesia) in ätzendem Kali, Natron und Ammoniak, in Meerwasser, Flufswasser und destillirtem Wasser, unter Wasserstoffentwickelung. Namentlich Chlornatrium und schwefelsaures Natron sind von kräftiger Wirkung. M. fand, dafs das Licht hierbei einen gewissen Einflufs ausübt; es beschleunigt im Allgemeinen die Auf-

Digitized by Google

lösung; im Dunkeln ist die Einwirkung gewöhnlich langsam; zuweilen aber erfolgt anfangs im Dunkeln eine Auflösung, die aber nach einiger Zeit plötzlich aufhört.

Eine mit 8 Unzen destillirtem Wasser gefüllte Flasche lieferte mit Zinkfeile und sechs Tropfen Platinchlorid in 24 Stunden 300 C.C. Gas, die folgenden Tage etwa gleich viel, nach acht Tagen etwa 200 C.C. in derselben Zeit; die Gasentwickelung dauerte nach zwanzig Tagen noch fort. Aufser Platinchlorid bewirkt nur noch schwefelsaures Kupferoxyd diese Wasserzersetzung durch Zink. Arsenige Säure, Brechweinstein und schwefelsaures Silberoxyd sind wirkungslos.

Auch die Auflösung des Eisens in mit (12 Thl.) Wasser verdünnter Schwefelsäure, wird durch Zusatz von Platinchlorid aufserordentlich beschleunigt, dagegen durch arsenige Säure so vollkommen gehindert, dafs einige Tropfen derselben dem Metall seinen Metallglanz so gut wie unverändert erhalten. Brechweinstein und Quecksilberchlorid verzögern die Wirkung ebenfalls, hemmen sie aber nicht gänzlich; schwefelsaures Kupferoxyd und Silberoxyd befördern sie dagegen wiederum, doch nicht ausgezeichnet. — Mit Salzsäure und Essigsaure verhalten sich die erwähnten Salze im Ganzen ähnlich; mit Oxalsäure bedeckt sich dagegen das Zink auf Zusatz von Platinchlorid mit einer schwarzen Schichte von Platin und wird, statt rascher gelöst zu werden, vielmehr gegen den Angriff der Säure geschützt, gleichwie durch arsenige Säure.

Giefst man Salpetersäure (mit 4½ At. Wasser, die mit 2 — 3 Vol. Wasser verdünnt ist) auf Eisendrehspäne, so löst sich das Metall sogleich auf, unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen und die Lösung enthält ein Oxydsalz. Setzt man aber derselben verdünnten Säure einen Tropfen Platinchlorid zu, so entwickelt sich statt der rothen Dämpfe Wasserstoffgas, es entsteht Oxydulsalz und salpetersaures Ammoniak.

Digitized by Google

Rauchende, mit dem gleichen Volum Wasser vermischte Salzsäure wird bei 21° C. in ihrer Wirkung auf gewalztes *Zinn* durch Zusatz einer kleinen Menge von Brechweinstein bis zum elffachen, und durch einen ähnlichen von Platinchlorid zum dreizehnfachen gesteigert. Bei der Siedhitze des Wassers übertrifft sogar die Wirkung des Brechweinsteins die des Platinchlorids, und noch mehr findet diefs Statt, wenn statt des gewalzten, gekörntes Zinn angewendet wird.

Blei löst sich in selbst verdünnter Salzsäure unter starker Wasserstoffentwicklung, wenn etwas Platinchlorid zugesetzt wird. *Kupfer* verhält sich ebenso und, in der Hitze, auch *Antimon*. Das Kupfer giebt mit verdünnter Salzsäure, wenn sie erwärmt mit ein wenig Platinchlorid versetzt worden, ebenso reichlich Wasserstoffgas, als das Zink in verdünnter Schwefelsäure. Dagegen wird der Angriff einer mit dem drei- oder vierfachen Volum Wasser verdünnten Salpetersäure auf Kupfer durch Zusatz von etwas Platinchlorid bedeutend gehemmt, durch die geringste Menge eines salpetrigsauren Salzes aber sogleich wieder eingeleitet.

Barreswil*) giebt die naheliegende Erklärung der von Millon beobachteten Erscheinungen. Da die als Salze hinzugefügten Metalle meistens elektro-negativerer Natur sind, als die sich lösenden Metalle, so werden jene auf letztere niedergeschlagen und es entstehen galvanische Ketten, deren Wirkung sich mit der directen der Säure vereinigt. Die scheinbare Anomalie, dafs arsenige Säure die Auflösung des Eisens hindert, rührt daher, dafs das niederfallende Arsenmetall das Eisen als undurchdringliche Schichte, wie eine Vergoldung überzieht, während es sich auf dem Zink in poröser Gestalt absetzt.

---

*) Ebendaselbst S. 292.

Digitized by Google

Entfernt man den auf dem Eisen haftenden Arsenüberzug theilweise und bringt es dann in die nämliche Säure, die vorher keine Wirkung darauf zeigte, so wird die Reaction lebhafter, als mit demselben blank gescheuerten Metall. Berührt man das zu lösende Metall, statt Platinchlorid zuzufügen, mit einem Platindraht, so erhält man ein analoges Resultat.

Verminderung des specifischen Gewichts, welche die Porcellanmasse beim Brennen, ungeachtet des Schwindens, erleidet.

A. Brogniart macht uns in seinem wichtigen Werke über Thonwaarenfabrikation *) mit der Thatsache bekannt, dafs die Porcellanmasse im schwach gebrannten, ungaaren Zustande ein höheres specifisches Gewicht habe, als im stark gebrannten, gaaren Zustande; eine Thatsache, die auf den ersten Blick auffallen kann, da die Porcellanmasse bekanntlich beim Brennen im Gutofen schwindet, d. h. einen kleineren Raum einnimmt, und also nach dem Brennen ein höheres specifisches Gewicht haben sollte, als vorher.

Die Versuche wurden, auf Brogniart's Veranlassung, in Sèvres von A. Laurent angestellt und später von Malaguti und Salvétat mit gleichem Erfolg wiederholt; sie sind in Brogniart's Werk in einer besonderen Tabelle zusammengestellt. Man ersieht daraus z. B., dafs das Porcellan von Sèvres, wenn es im Verglühofen schwach gebrannt ist, ein specifisches Gewicht 2,619 hat, dafs dasselbe jedoch, wenn es im Gutofen stark, aber nur halb gebrannt wird, bis auf 2,440 und wenn es gaar

---

*) Traité des arts céramiques ou des poteries. Paris 1844. I. 282.

Digitized by Google

gebrannt wird, bis auf 2,242 herabsinkt. Auf ähnliche Weise verhalten sich alle übrigen Porcellan- und Steingutmassen.

Brogniart giebt keine Erklärung dieser Thatsache, er begnügt sich, sie als wohlbegründet und sicher hinzustellen und bemerkt nur, dafs man die Aenderung im specifischen Gewicht nicht einer etwaigen Entweichung von Wasser oder von einem anderen Körper zuzuschreiben habe, da sehr genaue Versuche ihn überzeugt hatten, dafs verglühtes Porcellan beim Brennen im Gutofen nichts von seinem Gewicht verliere.

Diefs veranlafste G. Rose *), einige Versuche mit dem Berliner Porcellan anzustellen, um zu sehen, ob sich dasselbe ebenso verhalte, und um wo möglich die Ursache dieser Erscheinung auszumitteln. Er erhielt von dem Director der Berliner Porcellanfabrik, Hrn. Frick, neun verschiedene Proben Porcellan, von denen die Probe Nro. 1 nur verglüht, 9 bis zum Erkalten im Gutofen gelassen, die übrigen aber nur resp. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Stunden im Gutfeuer geblieben waren. Die Proben 1 — 4 waren weich, leicht zerbrechbar und an der Zunge hängend; 5 haftete nicht mehr an der Zunge und hatte schon ziemlich dieselbe Härte wie alle folgenden, sie war aber im Bruch noch matt; ebenso verhielt sich auch 6, dagegen 7 und 8 mit 9 übereinkamen. Bei allen Proben waren im Bruche mehr oder weniger häufige Poren wahrzunehmen, so dafs sie zur Bestimmung des specifischen Gewichts vorher gepulvert werden mufsten. Es ergab sich so:

		specif. Gew.
Verglühte Porcellanmasse		= 2,613
Probe	3	= 2,589
„	4	= 2,566
„	9	= 2,452.

*) Poggend. Annal. Bd. LXVI S. 97.

Digitized by

Man ersieht hieraus, dafs die verglühte Berliner Porcellanmasse dasselbe specifische Gewicht hat, als die von Sèvres, dafs aber das gaar gebrannte Berliner Porcellan schwerer ist als das von Sèvres und zwar in dem Verhältnifs von 2,452 : 2,242. Es bestätigen indessen diese Versuche vollkommen die Angabe Brogniart's, dafs das gaar gebrannte Porcellan ein geringeres specifisches Gewicht hat, als das ungebrannte.

Um über die Ursache dieser Erscheinung Aufschlufs zu erhalten, stellte G. Rose einige Versuche an, um sich ebenfalls zu überzeugen, ob während des Brennens keine Aenderung in der chemischen Zusammensetzung des Porcellans vor sich ginge. Er wählte dazu zuerst Feldspath, als einen Gemengtheil des Porcellans von bekannter Zusammensetzung. 17,0045 Grm. Adular vom St. Gotthardt wurden in einem Platintiegel in dem Gutofen der k. Porcellanfabrik geschmolzen. Der Adular war hierdurch in ein weifses Glas umgeändert, das, wie diefs bei allen Varietäten des Feldspaths der Fall ist, voll kleiner Blasen war. Der Adular erlitt nur den unbedeutenden Verlust von 0,0095 Grm. oder 0,056 pC. Verglühte Porcellanmasse verhielt sich ganz ähnlich. Es war somit dargethan, dafs die Aenderung des specifischen Gewichts, die das Porcellan durch das Brennen erleidet, von einer Aenderung in der chemischen Zusammensetzung nicht herrühren könne, und es lag nun nahe, sie ganz oder zum Theil in der Aenderung des Aggregatzustandes zu suchen, indem die Porcellanmasse beim Brennen in den glasigen Zustand übergeht und es durch Magnus und Bischoff bekannt ist, dafs viele krystallisirte Körper, wenn sie geschmolzen werden und beim Erkalten ein Glas bilden, ein geringeres specifisches Gewicht erhalten, wenn sich auch sonst ihre chemische Zusammensetzung ganz gleich bleibt. Um zu untersuchen, ob jene Aenderung überhaupt oder nur allein diesem Umstand zuzuschreiben sey, mufste zuerst das specifische Gewicht der Gemengtheile der Porcellanmasse vor und nach dem Schmelzen untersucht werden.

Digitized by

Die Masse des Berliner Porcellans besteht nur aus einem Gemenge von Porcellanerde und Feldspath, die beide vorher für sich allein geschlämmt werden. Nach Frick werden hierbei auf 198 Pfund Porcellanerde, welche 7,2 pC. Wasser enthält, 58 Pfund Feldspath, d. h. auf 76,01 pC. wasserfreier Porcellanerde 23,99 pC. Feldspath genommen. Quarz und andere Zusätze finden nicht Statt, da die Porcellanerde aus den Gruben von Moel bei Halle bezogen wird, also aus zersetztem Porphyr besteht und deſshalb auch im geschlämmten Zustande viel mehr eingemengten Quarz enthält, als die Porcellanerde, die sich aus verwittertem Granite bildet, wie z. B. die von Aue bei Schneeberg in Sachsen. Der Feldspath ist sogenannter gemeiner Feldspath aus dem Granite der Gegend von Hirschberg bei Sachsen.

G. Rose untersuchte nun zuerst das specifische Gewicht des Glases, in welches der obenerwähnte Adular beim Schmelzen übergegangen war. Es wurde dazu gepulvert, da es ganz mit Blasen erfüllt war; sein specifisches Gewicht war = 2,387; im krystallisirten Zustand ist das specifische Gewicht nach Abich = 2,5756. Geschlämmter Feldspath hat ein specifisches Gewicht = 2,592; nach dem Schmelzen 2,384. Krystallisirter glasiger Feldspath von Ischia hat nach Abich ein specifisches Gewicht = 2,5972, zu Glas geschmolzen = 2,4008 *). Bei allen diesen Abänderungen des Feldspaths findet also durch die Schmelzung eine Verminderung im specifischen Gewicht von ungefähr $^1/_{13}$ Statt.

Mit der Porcellanerde, dem anderen Gemengtheil, geht, wenigstens in der Hitze, die der Gutofen der Porcellanfabrik darbietet, eine solche Veränderung wie mit dem Feldspath nicht

*) Deville (Compt. rend. T. XX p. 1453) hat mit Feldspath, Lava u. s. w. ähnliche Versuche angestellt. Er fand das specifische Gewicht des krystallisirten und zu Glas geschmolzenen Adulars vom St. Gotthardt 2,5610 und 2,3512.

vor; die Porcellanerde ist in diesem Hitzgrade unschmelzbar, sie backt darin wohl etwas zusammen, läfst sich aber auch nach dem Brennen mit Leichtigkeit zerdrücken und zerreiben. Ihr specifisches Gewicht fand R. indessen nun ebenfalls etwas geringer, als wenn sie nur kurze Zeit über der Spirituslampe geglüht war.

Man kann nun zwei Ansichten aufstellen, wie man sich das Porcellan zu denken habe. Dasselbe ist entweder auch im gebrannten Zustande ein Gemenge, also ein Feldspathglas, worin die Porcellanerde als solche enthalten ist, oder die beiden Gemengtheile sind ganz oder zum Theil chemisch miteinander verbunden. Für die erstere Ansicht spricht gewissermafsen die geringe Durchsichtigkeit des Porcellans, sowie auch sein Ansehen unter dem Mikroscop nach den Zeichnungen, die Ehrenberg*) davon geliefert hat. In diesem Falle mufste aber das specifische Gewicht des Porcellans, wenn man es aus dem specifischen Gewicht der Gemengtheile (Feldspath = 2,384, Porcellanerde = 2,563) und der bekannten Zusammensetzung berechnet, mit dem gefundenen specifischen Gewicht übereinkommen, was aber nicht der Fall ist, denn man erhält auf diese Weise die Zahl 2,518 statt 2,452, also eine gröfsere Zahl, als der Versuch ergeben hat.

Wahrscheinlich wirken also doch bei dem Brennen der Porcellanmasse die beiden Gemengtheile ganz oder zum Theil (denn die Porcellanerde von Moel ist ja selbst noch ein Gemenge) chemisch auf einander und dehnen sich dabei aus, da ja öfter die chemische Verbindung ein geringeres specifisches Gewicht hat, als sich aus den Bestandtheilen folgern läfst. Diese Ausdehnung, wenn sie in der That Statt findet, kommt noch zu der hinzu, die der glasartige Zustand für sich allein hervorbringt, und beide bewirken dann zusammen die Ausdehnung, die die Porcellanmasse beim Brennen erleidet.

---

*) Poggend. Annal. Bd. XXXIX S. 106.

Digitized by Google

Eine solche Ausdehnung findet also immer Statt, und das Schwinden der Porcellanmasse beim Brennen im Gutofen ist demnach nur scheinbar und wird nur durch das Wegfallen der leeren Räume in dem Thone, die theils durch die lockere Zusammenhäufung, theils durch das Entweichen des Wassers beim Verglühen entstehen, hervorgebracht.

B) *Chemie.*

a) Allgemeine chemische Verhältnisse.

Atomgewichte einfacher Körper.

Auch in diesem Jahre sind, aufser den schon mitgetheilten Versuchen von Berzelius *) und von A. Erdmann **) über das *Eisen* und *Zink*, die Atomgewichte verschiedener anderer Elemente einer Revision unterworfen worden.

Die wichtigste Arbeit hierüber ist von Pelouze ***) publicirt worden; er wandte, da das Atomgewicht des Chlors und des Silbers nunmehr als festgestellt betrachtet werden könne, die von Gay-Lussac vorgeschlagene und einer grofsen Genauigkeit fähige Methode der Silberbestimmung auf nassem Wege an.

Pelouze brachte eine genau gewogene Menge reinen Silbers (2 — 6 Grm) in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel

*) Diese Annal. Bd. L S. 432.

**) Ebendaselbst Bd. L S. 435.

***) Compt. rend. T. XX p. 1047.

Digitized by Google

von etwa 200 C.C. Inhalt, löste darin das Silber in Salpetersäure auf, verdünnte die Lösung mit 100 — 150 Grm. Wasser und brachte die Chlorverbindung des Körpers, dessen Atomgewicht er bestimmen wollte, hinein. Ein oder zwei Versuche zeigten annähernd die verhältnifsmäfsigen Mengen des Silbers und des anzuwendenden Chlorürs. War letzteres ein fester Körper, so brachte er es unmittelbar von der Wage in die Flasche; war es flüssig, so wurde es in einer zugeblasenen Glaskugel gewogen und letztere in der Silberlösung durch Schütteln zerbrochen. Durch Umschütteln wurde die Flüssigkeit geklärt und nun die Fällung durch die Zehent-Silberlösung (liqueur décime d'argent), die 1 Grm. Silber auf 1 Litre oder 1 Milligrm. auf 1 C.C. enthält, beendigt. Bei einiger Uebung kann der Fehler, den man begehen kann, sich nicht höher als auf $\frac{1}{2}$ oder selbst $\frac{1}{4}$ Tausendtheil des angewandten Silbers belaufen. Man hat bei diesem Verfahren keinen Niederschlag auf dem Filter zu sammeln, nicht auszuwaschen, zu trocknen oder zu wägen; man hat nur zwei Wägungen auszuführen, die der beiden Stoffe nämlich, die man miteinander in Berührung bringen will. Die Beendigung des Versuchs erkennt man an der Durchsichtigkeit einer ganz farblosen Flüssigkeit, die schon durch den kleinsten Bruchtheil eines Milligrm. Silbers sichtbar getrübt wird. Die Hauptschwierigkeit liegt, wie bei allen diesen Untersuchungen, in der Anwendung einer vollkommen reinen Verbindung.

Als Ausgangspuncte nahm P. die aus den Marignac'schen Versuchen abgeleiteten Atomgewichte des Chlors (443,2) und des Silbers (1349,01).

Atomgewicht des Natriums. — Das Chlornatrium war durch Zersetzung des schwefelsauren Natrons mit Chlorbarium, sowie des kohlensauren Salzes durch Salzsäure dargestellt und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 200° getrocknet oder geschmolzen worden. Reines Steinsalz von Dieuze wurde ebenfalls angewendet.

Digitized by Google

		Mittel dreier Vers.
Atomgewicht des	Natriums	287,17
„ „	Chlornatriums	730,37.

Atomgewicht des Kaliums. — Das Chlorkalium war durch Glühen des chlorsauren Salzes gewonnen.

		Mittel dreier Vers.
Atomgewicht des	Kaliums	489,30
„ „	Chlorkaliums	932,50.

Atomgewicht des Stickstoffs. — Es wurde sublimirter, so wie aus Wasser umkrystallisirter Salmiak genommen.

	Atomgew. d Salmiaks	des Stickstoffs
	668,38	175,58
	667,98	174,78
Mittel	—	175,18.

Atomgewicht des Bariums. — Das Chlorbarium gab bei der dritten Krystallisation schon sehr nahe übereinstimmende Zahlen; es wurde im Oelbade bei 200°, oder in einer Glasröhre über der Lampe unterhalb der Rothglühhitze getrocknet.

	Atomgew. d. Chlorbariums	des Bariums
	1031,14	857,94
	1031,14	857,94
	1031,36	858,16
Mittel	—	858,01.

Atomgewicht des Strontiums. — Das Chlorstrontium wurde wie das Chlorbarium zum Versuch vorbereitet.

	Atomgew. d. Chlorstrontiums	des Strontiums
	991,32	548,12
	991,12	547,92
Mittel	—	548,02.

Atomgewicht des Siliciums. — Das angewandte, von Ebelmen bereitete Chlorsilicium war ganz durchsichtig und hinterliefs beim Verdampfen keinen Rückstand.

Digitized by

Atomgew. des Chlorsiliciums		des Siliciums
	531,95	88,75
	532,28	89,13
Mittel	—	88,94.

Atomgewicht des Phosphors. — Zur Bereitung des angewendeten Phosphorchlorürs ($P\,Cl_3$) wurde das getrocknete Chlor über Phosphor geleitet und, als dieser verschwunden war, der Chlorstrom unterbrochen und ein großer Ueberschuſs von fein zertheiltem Phosphor hinzugefügt. Man hatte so eine Mischung von Chlorür mit sehr wenig Chlorid. Nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit decantirt, mit Zinnamalgam geschüttelt, über diesem Amalgam destillirt und mehremal rectificirt. Nach einiger Zeit gab das Destillat mit Silber gleiche Resultate. Die Flüssigkeit war farblos und trübte destillirtes Wasser nicht. Im Mittel waren 42,74 Phosphorchlorür nöthig, um 100 Thl. Silber zu fällen.

Atomgew. des Phosphors
400,3.

Atomgewicht des Arsens. — Das Arsenchlorür wurde wiederholt überdestillirt, um den Chlorüberschuſs zu entfernen. Es war farblos, verschwand in viel Wasser vollständig und besaſs einen mehr constanten Siedpunkt von 134 — 135°.

	Atomgew. des Arsenchlorürs	des Arsens
	2267,5	937,9
	2266,7	937,1
	2267,0	937,4
Mittel	—	937,5.

Die bedeutendste Aenderung trifft das Atomgewicht des Phosphors und Siliciums; alle anderen, weichen, mit Ausnahme des Atoms des Stickstoffs, nur wenig von den bis jetzt gültigen Zahlen ab.

Atomgewicht des Goldes. — Das Atomgewicht dieses Metalls war früher von Berzelius aus dem Gewicht des Goldes

bestimmt worden, welches ein gegebenes Gewicht *Quecksilber* aus dem Goldchlorid niederschlug. Nach diesem Versuche wurde es = 2486,026 gefunden. Berzelius wählte nun neuerdings *), da er das Atomgewicht des Quecksilbers nicht mehr für einen sicheren Ausgangspunkt hält, als Grundlage einer neuen Bestimmung die Zusammensetzung eines durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten Kaliumgoldchlorids = $KCl + Au_2 Cl_3$, welches bei der Reduction mittelst Wasserstoff, Chlorkalium und Gold hinterläfst, die sich mit quantitativer Genauigkeit trennen lassen. Die Mittelzahl von fünf Versuchen giebt für das Atomgewicht des Goldes 2458,83.

Atomgewicht des Schwefels. — Erdmann und Marchand haben, wie im Bd. LII S. 218 d. Annal. berichtet wurde, aus der Analyse des Zinnobers für das Atomgewicht des Schwefels die Zahl 200,07 oder 200,026 gefunden und dafür die fast gleichlautende runde Zahl 200 vorgeschlagen. Berzelius hat nun, da er das Atomgewicht des Quecksilbers, aus dem sie es berechneten, zu den am schwersten mit voller Genauigkeit zu bestimmenden rechnet, und da er überdiefs den Herren Erdmann und Marchand eine Vorliebe zur Abrundung der Atomgewichte auf genaue Multipla von 12,5, dem Atomgewicht des Wasserstoffs, zuschreibt, seine älteren Versuche, in denen das Atomgewicht aus dem schwefelsauren Bleioxyd hergeleitet wurde, zusammengestellt und aus den besten von ihnen die Mittelzahl gezogen, wonach das Atomgewicht des Schwefels = 200,8 wäre. Er verwandelte aufserdem eine gewogene Menge Chlorsilber durch gelinde Erhitzung in Schwefelwasserstoffgas in Schwefelsilber und fand daraus als Mittel von drei Versuchen:

*) Kongl. Vet. Akad. Handl. 1845 Nro. 4 S. 85 und Poggend. Annal. Bd. LXV S. 319.

Atomgew. des Schwefelsilbers	des Schwefels
1550,366	200,706.

Er nimmt hiernach die Zahl 200,75, die das Mittel der neueren und der älteren Versuche ist, als die wahre an. Diese Veränderung hat auch Einflufs auf alle die Atomgewichte, die auf der Bestimmung des Schwefels oder der Schwefelsäure beruhen. Das des Calciums würde = 251,61, des Magnesiums = 158,14, des Thoriums = 841,6, des Zirkoniums = 419,25, des Tantals = 998,365, des Arsens = 938,88 und das des Fluors = 25,435.

Gegen den eben berührten Vorwurf des Hrn. Berzelius haben sich Erdmann und Marchand*) entschieden verwahrt und die Gründe, auf welchen dieses Urtheil beruhen konnte, in ihrer Rechtfertigung einer ruhigen Prüfung unterworfen.

Atomgewicht des Chroms. — Schon Bd. LII S. 248 haben wir erwähnt, dafs Peligot das Atomgewicht des Chroms vorläufig zu 328 annimmt. Berlin**) hat in Folge der Peligot'schen Arbeit versucht, das Atomgewicht des Chroms aus dem chromsauren Silberoxyd zu bestimmen. Dasselbe wurde in einem tarirten Kolben mit Salzsäure und Alkohol reducirt, das entstandene Chlorsilber durch Auswaschen vom Chromchlorid getrennt, darauf ersteres im Kolben getrocknet, mit Königswasser behandelt, bis es weifs war, geschmolzen und gewogen. Das Chromchlorid wurde mit überschüssigem Ammoniak eingetrocknet, mit heifsem Wasser gewaschen und geglüht. Fünf Versuche gaben als Atomgewicht des Chroms:

I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.
328,80	328,45	328,83	327,83	328,04	328,39

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXVII. S. 1.

**) Poggend. Ann. Bd. LXVII S. 258.

Digitized by

Die Zusammensetzung des Oxyds und der Säure wäre demnach :

	Chromoxyd	Chromsäure
Chrom	68,645	52,259
Sauerstoff	31,355	47,741.

---

b) Metalloide.

Ammoniakgehalt der Atmosphäre.

A. Gräger *), Apotheker in Mühlhausen, hat den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft an wirklichen Regentagen (14. 15. 16. und 17. Mai 1845) bestimmt, um das Minimum dieses Gehalts zu erfahren, da man annehmen kann, dafs der gröfste Theil des Ammoniaks durch den Regen mit niedergerissen werde.

Er liefs an diesen vier Tagen 36 Kubikfufs Luft bei 744mm,97 und 10°,5 C. durch Salzsäure streichen, verdampfte die saure Flüssigkeit mit Platinchlorid im Wasserbad und wog den mit ätherhaltigem Weingeist gewaschenen Platinsalmiak. Derselbe betrug 0,006 Grm. = 0,0008466 Grm. kohlensaurem Ammoniak. Da 36 Kubikfufs (1,112 Kubikmeter bei obigem Druck und Temperatur) gleich sind 1,06 Centimeter bei 0° und 760mm Druck und diese 1377,014 Grm. wiegen, so berechnet G. hiernach, dafs 1000000 Theile Luft 0,6148 Theile oder etwas mehr als ³/₅ Milliontheile kohlensaures Ammoniak enthalten.

Gr. giebt ferner an, bei Wiederholung des Versuchs nach anhaltend trocknem und warmem Wetter nahezu dasselbe Resultat erhalten zu haben.

---

*) Archiv der Pharm. XLIV S. 35.

Digitized by Google

Gr. giebt nicht an, dafs er die zu seinem Versuch verwendete Salzsäure sammt Platinchlorid (in gleicher Menge etwa, wie beim Versuch selbst) für sich verdampft und den Rückstand mit ätherhaltigem Weingeist übergossen habe. Diese Controlle ist, bei einer so geringen Menge von Platinsalmiak, wie 0,006 Grm., unerläfslich, wenn die daraus berechneten Zahlen Vertrauen verdienen sollen.

Jod- und Chlorstickstoff.

Bineau *) hat diese Verbindungen einer genauen Untersuchung unterworfen. Der Jodstickstoff enthält darnach bestimmt Wasserstoff und hat folgende Zusammensetzung :

	Vol.	Aeq.		in 100 Thl.
Stickstoff	1	1	175	5,23
Jod	2	2	3160	94,40
Wasserstoff	1	1	12,5	0,37
			3347,5	100,00

$= N\,J_2\,H$ oder $N\,H_3 + 2\,N\,J_3$ oder $N\,J_6\,H_3$.

Den Chlorstickstoff fand er zusammengesetzt aus :

	Aeq.		berechnet	gefunden
Stickstoff	1	175	11,6	10,7
Chlor	3	1328	88,4	89,3.

B. betrachtet demnach beide Körper als Ammoniak, in welchem der Wasserstoff ganz, wie durch Chlor, oder theilweise (zu $^2/_3$), wie durch Jod vertreten ist.

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XV p. 71.

Phosphorsaure Salze.

Rammelsberg*) hat einige Verbindungen der Phosphorsäure, sowohl in Mineralien vorkommende, als künstlich dargestellte, welche bis jetzt nur unvollständig untersucht waren, der Analyse unterworfen.

Die Untersuchung des Wagnerits (Pleuroklas), nach dreien möglichst von einander verschiedenen Methoden vorgenommen, gab Resultate, die sich der Formel $Mg\ Fl + 3\ MgO, PO_5$ zuneigen. In dem Mineral findet sich aufser etwas Eisenoxydul, welches eine entsprechende Menge Bittererde vertritt, noch Kieselerde, Kalk und Thonerde als Bestandtheile. Die Untersuchung einzelner Partien der Exemplare, die dem Verf. zu Gebote standen, ergab dieselben Bestandtheile, worunter jedoch Kieselerde in grofsem Mafse vorwaltete. Diese Theile waren verwittert und die Bittererdesalze fast ganz verschwunden. Für den Lazulith und den Blauspath fand Rammelsberg als wahrscheinlichsfe Formel : $2\ (3\ R\ O, PO_5) + (4\ Al_2\ O_3, 3TO_3) + 6\ HO$.

Für R ergab die Analyse Eisen und Magnesium, und nur der gröfsere Gehalt an Eisenoxydul in dem Lazulith unterscheidet diesen von dem Blauspath, wie der Verfasser aus seinen Analysen schliefsen zu müssen glaubt.

Eine nähere Bestimmung der Bestandtheile des Amblygonits, unter welchen Berzelius schon Phosphorsäure, Thonerde, Lithon und Fluor, Plattner auch Natron nachwies, ergab als wahrscheinlichste Formel :

$$\left\{ \begin{matrix} 5\ RO, 3\ PO_5 + 5\ Al_2\ O_3, 3\ PO_5 \\ R\ Fl + Al_2\ Fl_3 \end{matrix} \right\}$$

wo also die Stelle von R durch Lithium und Natrium eingenommen ist. Aus der schwefelsauren Auflösung des Minerals schlug

*) Poggendorff's Annal. Bd. LXIV p. 251 und 405.

Ammoniak eine Verbindung nieder : $5 Al_2 O_3, 3 PO_5$, dasselbe Phosphat, welches der Verfasser in der Formel des Amblygonits annimmt.

Einige Analysen des Vivianits, von Bodenmais sowohl, als desjenigen von New-Jersey und der Isomorphismus desselben mit der Kobaltblüthe, ergeben als ursprüngliche Formel : $3 FeO, PO_5 + 8 HO$ (Kobaltblüthe nach Kerstens Untersuchung *) : $3 CO, As O_5 + 8 HO$). Allein das Mineral wird selten anders, als in Afterkrystallen gefunden, entstanden, indem der Sauerstoff der Luft oxydirend auf die Verbindung einwirkte, unter Beibelassung der Krystallform der ursprünglichen Verbindung. Erst durch diese Oxydation erlangt er die blaue Farbe, denn die noch unverwitterten Varietäten besitzen die weifse Farbe. Die Untersuchung ergab für das so zersetzte Mineral den Ausdruck :

$$6 (3 FeO, PO_5 + 8 HO) + (3 Fe_2 O_3, 2 PO_5 + 8 HO).$$

Für das künstlich dargestellte phosphorsaure Eisenoxydoxydul (durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit phosphorsaurem Natron und Aussetzen des Niederschlags an die Luft gewonnen) fand R. die Formel :

$$2 (3 FeO, PO_5 + 8 HO) + (3 Fe_2 O_3, 2 PO_5 + 8 HO),$$

sodafs wenn man annehmen wolle, es existire nur diese eine Doppelverbindung, der Ausdruck für die Zusammensetzung des Minerals wäre :

$$4 (3 Fe O, PO_5 + 8 HO) +$$
$$[2 (3 FeO, PO_5 + 8 HO) + (3 Fe_2 O_3, 2 PO_5 + 8 HO)].$$

Aufser diesen phosphorsauren Eisenoxydoxydulverbindungen untersuchte R. noch das Oxydsalz, welches erhalten wird, wenn man ein neutrales Eisenoxydsalz (das schwefelsaure Eisenoxydammoniak) mit phosphorsaurem Natron zersetzt. Die Flüssigkeit bekommt hierbei eine saure Reaction. Die gefundene Formel ist : $Fe_2 O_3, PO_5 + 4 HO$. Obgleich der Niederschlag im Vacuo

*) Poggend. Annal. Bd. LX S. 251.

blofs getrocknet war, hält der Verfasser doch dafür, dafs ein Verlust an Wasser Statt fand und nimmt als das wahrscheinlichste 5 HO an. Wird die salzsaure Auflösung dieses Salzes mit Ammoniak übersättigt und das Ganze eine Zeit lang erhitzt, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag, der um $\frac{1}{3}$ an Säure ärmer ist, als die vorige Verbindung, seine Formel:

$$2\,(Fe_2\,O_3\,PO_5 + 5\,HO) + Fe_2\,O_3 + 6\,HO.$$

Werden diese Salze der Einwirkung von Kali ausgesetzt, so entsteht ein dem Eisenoxyd ähnlicher Niedersshlag, der dennoch noch Phosphorsäure enthält, und zwar giebt R. für seine Zusammensetzung den Ausdruck: $15\,Fe_2\,O_3,\,PO_5$.

Als Anhang zu den obigen Mineraluntersuchungen hat der Verf. noch künstlich dargestellte Verbindungen der Phosphorsäure mit Talkerde, Thonerde, Lithion und Kalk der Prüfung unterworfen. Betreffend die von Graham schon untersuchte phosphorsaure Bittererde, ein Salz, welches beim Vermischen der verdünnten Lösungen von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Bittererde mit 15 At. Wasser krystallisirt, von denen bei 100° 8 Atom sich abscheiden, hat R. gefunden, dafs der gelatinöse Niederschlag, welcher beim Vermischen concentrirter Lösungen niederfällt, eben so zusammengesetzt ist, wie das bei 100° getrocknete krystallisirte Salz. Bei der Prüfung der Angabe von Riffault, dafs nämlich dieses Salz beim Kochen mit Wasser sich in saures, lösliches und basisches, unlösliches zersetzte, fand der Verf. die saure Lösung nur noch wenig Bittererdehaltig und keine Krystalle liefernd, indem also Phosphorsäure frei geworden, und zwar so, dafs das basische Salz die Zusammensetzung habe: $3\,MgO,\,PO_5 + 5\,HO$. Die Verbindung der Phosphorsäure mit Thonerde und Lithion, welche nach Berzelius erhalten wird, sobald man eine Alaunlösung mit phosphorsaurem Natron fällt, den ausgewaschenen Niederschlag in Kali löst und Chlorlithium zusetzt, wobei sie als voluminöser Niederschlag auftritt, zeigte

Digitized by Google

eine Zusammensetzung, die der Verfasser durch die Formeln ausdrückt:

$$2\,(3\,LiO,\,PO_5) + 6\,Al_2\,O_3,\,PO_5 + 30\,HO \text{ oder}$$
$$2\,(3\,LiO,\,PO_5) + Al_2\,O_3,\,PO_5 + 15\,HO + 5\,Al_2\,O_3,\,3\,HO.$$

Da aufser der Analyse des Wawellits von Berzelius und Fuchs keine sicheren Angaben über die künstlich darstellbaren phosphorsauren Thonerdesalze vorhanden sind, so unternahm der Verf. auch diese Untersuchung, wobei er zur Scheidung der Phosphorsäure von der Thonerde, die später noch zu erwähnende Methode anwandte. Das aus einer Alaunlösung mit einem Ueberschufs von phosphorsaurem Natron gefällte Salz, wobei die Flüssigkeit saure Reaction annahm, hat die Formel: $Al_2\,O_3,\,PO_5$ nebst Wasser, dessen Menge indefs schwer zu bestimmen war, indem das ziemlich hygroscopische Pulver an der Luft bis auf einen Gehalt von 9 Atomen, und über Schwefelsäure auf einen von 6 Atomen trocknet. Diese Verbindung in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt, verwandelt sich in einen äufserst gelatinösen Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$4\,Al_2\,O_3,\,3\,PO_5 + 18\,HO.$$

Bei 100° verflüchtigen sich 3 At. Wasser.

Bei der Prüfung einer Angabe von Vauquelin, dafs nämlich phosphorsaure Thonerde, mit kohlensaurem Kali behandelt, reine Thonerde liefere, fand R., dafs, wenn man die Digestion auch 14 Tage lang fortsetzt und kocht, dennoch blofs ¼ der Phosphorsäure entzogen wird, indem sich die oben angeführte basische Verbindung bildet. Während dieser Reihe von Untersuchungen hatte der Verfasser öfters Gelegenheit, eine durch Salzsäure saure, Natron und phosphorsäurehaltige Flüssigkeit durch eine mit Ammoniak versetzte Auflösung des krystallisirten Chlorcalciums zu fällen, wobei Ammoniak jedesmal in Ueberschufs war. Die so erhaltenen Niederschläge fand er constant zusammengesetzt, so dafs er es für unnöthig hält, dieselben jedesmal

zu untersuchen und nur die Löslichkeit der Verbindung in Ammoniaksalze haltenden Flüssigkeiten wäre demnach die Fehlerquelle bei Bestimmungen der genannten Art.

Zwei neue Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Nach Versuchen von Plessy *) bilden sich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Chlorverbindungen des Schwefels bei Gegenwart von Wasser zwei, von den bis jetzt bekannten verschiedene Säuren des Schwefels.

Die eine, nach der Formel : $S_5 O_5$ zusammengesetzte Säure erhält man, indem 1500 Grm. destillirtes Wasser mit schwefliger Säure übersättigt und darin etwa 30 Grm. Schwefelchlorid (S Cl) gelöst werden. Man leitet von Neuem schweflige Säure ein, versetzt wieder mit Schwefelchlorid, wiederholt diefs noch drei- bis viermal und verdampft nun die Flüssigkeit über freiem Feuer bis zur Hälfte. Nach hinreichendem Erkalten sättigt man mit feingepulvertem kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt durch Leinwand und prefst das gefällte Chlorblei stark aus. Das Filtrat enthält nun ein Bleisalz, aus welchem man durch verdünnte Schwefelsäure das Oxyd genau ausfällt und die klar abgegossene Flüssigkeit vorsichtig über Feuer verdampft, bis sie 12 — 15° Baumé zeigt. Sie wird nun mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat mit absolutem Alkohol und Aether gefällt. Man erhält so, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, ein krystallinisches Salz, das beim Glühen 52,3 pC. schwefel-

---

*) Compt. rend. T. XXI p. 473.

Digitized by Google

sauren Baryt hinterläfst. Die Zusammensetzung dieses Barytsalzes ist nach Plessy :

Schwefel	35,87
Baryt	34,12
Wasser- und Sauerstoff	30,01.

Sie entspricht der Formel : S_3 O_4, BaO + 2 aq.

Die von dem Barytsalze mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Säure zersetzt sich nur wenig beim Kochen; Salpetersäure scheidet Schwefel daraus ab. Sie fällt Zink-, Kupfer- und Eisensalze nicht; in salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sie eine schön gelbe Fällung; mit Quecksilberchlorid scheidet sich erst nach einiger Zeit Schwefel ab; salpetersaures Silberoxyd bildet einen gelben, schnell chocoladebraun werdenden Niederschlag Dieses Verhalten unterscheidet die neue Säure von der von Langlois entdeckten.

Uebersättigt man 1500 Grm. Wasser mit schwefliger Säure, trägt nun etwa 150 Grm. Schwefelchlorür (S_2 Cl) auf einmal ein und leitet wieder schweflige Säure ein, bis das Schwefelchlorür teigig geworden ist, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der man genau, wie bei der vorhergehenden Säure, ein Barytsalz erhält, das 61 pC. schwefelsauren Baryt beim Glühen läfst und diefs auch dann noch, wenn es wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt wurde. Die Analyse des Barytsalzes gab :

Schwefel	33,84
Baryt	41,29
Wasser- und Sauerstoff	24,87.

Pl. berechnet daraus die Formel : S_4 O_3, BaO, HO.

Die Säure selbst verhält sich analog der vorhergehenden, also verschieden von der von Fordos und Gélis gefundenen Säure. Erwärmt man die concentrirte Auflösung eines Salzes dieser Säure auf 40 — 50°, so giebt sie Schwefel ab, ohne dafs hierbei schweflige Säure auftritt. Reagentien zeigen alsdann

Digitized by Google

in der Auflösung die Gegenwart der von Langlois, Fordos und Gélis entdeckten Säuren an. P. hält es für wahrscheinlich, dafs diese Säure nach der Formel : S_8 O_{10} zusammengesetzt sey. Ihre Eigenthümlichkeit ist durch weitere Versuche noch festzustellen.

Neue Arsen, Schwefel und Sauerstoff enthaltende Säure.

Leitet man, nach Bouquet und Cloez *) durch eine kalt gesättigte Lösung von zweifach arsensaurem Kali einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff, so schlägt sich anfangs Arsensulfid nieder, alsdann setzt sich ein weifses Salz ab. Wenn diefs in gewissem Grad Statt gefunden hat, fügt man etwas Aetzkali zu und leitet von Neuem Schwefelwasserstoff zu, bis das Schwefelarsen eine graue Farbe angenommen hat. Man filtrirt nun und verdampft im leeren Raum, wo Krystalle auschiefsen, die von anhängendem Schwefelarsen durch Waschen mit Wasser befreit werden.

Die Analyse dieses Salzes gab :

	gefunden	At.	berechnet
Arsen	38,02	1	38,26
Schwefel	16,10	2	16,37
Sauerstoff	12,43	3	12,21
Kali	23,69	1	24,01
Wasser	9,50	2	9,15.

Dieses Salz krystallisirt in kleinen, bisweilen 1 — 2 Centimeter langen Prismen; es ist wenig löslich in Wasser. Das

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. T. XIII p. 44 und Journ. de Pharm. T. VII p. 23.

trockne Salz ist an der Luft unveränderlich; bei 170° verliert es seinen ganzen Wassergehalt, ohne zu schmelzen; über der Spirituslampe schmilzt es, es entweicht anfangs Schwefelarsen, dann Arsenik.

Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich rasch, namentlich in der Siedhitze. Es entwickelt sich hierbei etwas Schwefelwasserstoff und Schwefel scheidet sich ab. Die Flüssigkeit läfst nun auf Zusatz von Salzsäure Schwefelarsen fallen. Aus dem Salze selbst wird durch Salzsäure nur Schwefel, und dieser vollständig gefällt; das Filtrat enthält alsdann arsenige Säure. Bleisalze werden durch die wässerige Lösung des Salzes weifs gefällt; der Niederschlag wird indessen bald schwarz. Behandelt man den in Wasser suspendirten weifsen Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure und filtrirt, so erhält man eine saure, Barytsalze nicht trübende Flüssigkeit, die aber bald unter Schwefelabscheidung sich zersetzt. Die Verf. nennen diese Säure *Sulfoxyarsensäure* (acide sulfoxiarsenique). Sie halten die Formel des Kalisalzes:

$$As \left.\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right\} KO + 2\,HO,$$

wonach 2 At. Sauerstoff der Arsensäure durch 2 At. Schwefel vertreten sind, für die wahrscheinlichere.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Kohle.

R. F. Marchand*) fand, dafs bei Einwirkung von heifser Schwefelsäure auf Holzkohle neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd und eine geringe Menge Kohlenwasserstoff, jedoch in weit geringerer Menge auftreten, als dafs aus der entstandenen Kohlen-

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXV S. 228.

Digitized by Google

säure und dem Kohlenoxydgas die Bildung der schwefligen Säure allein erklärt werden könne. Folgende Uebersicht zeigt, wie aufserordentlich wechselnd nach der Dauer der Reaction und wahrscheinlich auch der Temperatur das entwickelte Gasgemenge zusammengesetzt ist:

100 Volumina des Gasgemenges aus $SO_2 + CO_2 + CO$ ($+ CH$) enthielten:

	Kohlensäure	Kohlenoxyd ($+$ CH).
1.	10,1	11,6
2.	11,4	10,4
3.	9,2	7,8
4.	11,8	6,8
5.	11,3	6,9
6.	15,8	6,8
7.	16,1	6,8
8.	16,3	4,8
9.	16,5	4,4
10.	17,0	3,8
11.	17,1	3,0
12.	18,1	2,9.

Graphit zersetzt die Schwefelsäure erst in der Siedhitze, und auch hierbei zeigen sich wechselnde Verhältnisse der gasförmigen Producte; Kohlenoxyd wurde nicht gebildet. Der Graphit ist nach Behandlung mit Schwefelsäure scheinbar unverändert; nach dem Waschen mit Wasser, bis zum Verschwinden der sauren Reaction und Glühen mit Salpeter und kohlensaurem Natron, ergab sich jedoch ein Schwefelgehalt von 1,8 — 3 pC. Dieser Graphit schwillt beim gelinden Erhitzen im Platintiegel stark auf, indem saure Dämpfe mit Lebhaftigkeit entweichen; es bleibt eine sehr leichte, mattgraue Masse, die durch Druck ihr voriges Ansehen wieder erhält. Kochende Kalilauge entzieht dem mit Schwefelsäure behandelten Graphit die Säure nicht.

Digitized by Google

Bereitung von Kohlenoxyd.

Nach Filhol*) erhält man dieses Gas sehr leicht und wohlfeil durch Erhitzen von 1 Theil Rohrzucker mit 4 Thl. concentrirter Schwefelsäure, bis die aufgeblähte schwarze Masse beinahe fest wird. Das Gas enthält zwar wechselnde Mengen von Kohlensäure (etwa $^1/_5$ seines Volums); es läfst sich davon aber leicht durch Waschen mit Kalkwasser befreien, worauf es vollkommen rein ist. F. erhielt von 80 Grm. Zucker etwa 2 Litre Gas. — Stärkezucker, sowie Stärkmehl, gaben analoge Resultate. — Pelouze**) hat bekanntlich angegeben, dafs beim Erwärmen von Milchsäure mit einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure sich reines Kohlenoxydgas entwickelt.

Reinigung käuflicher Salpetersäure.

Barreswil***) schlägt vor, den Chlorgehalt der käuflichen Salpetersäure durch fractionirte Destillation, statt der Ausfällung durch salpetersaures Silberoxyd, zu entfernen. Man destillirt von der Säure, je nach ihrer Qualität $^1/_8$ — $^1/_4$ ab und verwendet dieses erste Destillat zu Königswasser. Die nachfolgende Säure ist chlorfrei. — Es ist diefs eine schon länger bekannte, in allen Lehrbüchern sich findende Reinigungsmethode.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 3. sér. T. VII p. 99.

**) Diese Annal. Bd. LIII S. 121.

***) Journ. de Pharm. T. VII p. 122.

Digitized by Google

c) Metalle.

Doppelsalz von kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Kali.

Marguerite*) beschreibt dieses Salz, das sich in einer Blutlaugensalzfabrik, beim Concentriren und successiven Krystallisiren der Lauge gebildet hatte. Dasselbe Salz stellte M. direct dar durch Auflösen von kohlensaurem Natron in einem Ueberschufs von kohlensaurem Kali.

Es bildet sehr schöne, leicht lösliche Krystalle, die bei 40° in ihrem Krystallwasser schmelzen, im leeren Raum sogleich verwittern, wenig oder nicht an der Luft. Durch Umkrystallisiren in Wasser wird das Salz zerlegt, indem kohlensaures Natron anschiefst; aus einer mit kohlensaurem Kali gesättigten Flüssigkeit krystallisirt es indessen leicht aus der syrupdicken Lösung, ohne Veränderung seiner Zusammensetzung, die M.

$$= 2\ (NaO,\ CO_2) + KO,\ CO_2 + 18\ HO$$

fand. Der Wassergehalt beträgt 48 pC.; und M. glaubt, dafs derselbe in dem Salze in der Art vertheilt sey, dafs das kohlensaure Kali mit 2 Atom, das kohlensaure Natron (jedes Atom) mit 8 Atom Wasser verbunden sey.

Lithionsalze.

Rammelsberg**) hat die folgenden Salze des Lithions untersucht.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. VII p. 344.

**) Poggend. Annal. Bd. LXVI. S. 79.

Digitized by Google

Oxalsaures Lithion. — Das *neutrale* : $2(LiO, C_2O_3) + HO$, setzt sich beim Verdampfen als körnig krystallinische Salzkruste ab. Es enthält 8,19 pC. Wasser, von dem etwa die Hälfte bei 200° weggeht. Es löst sich in 13 Thl. Wasser von 10°. — Das *saure* Salz : $LiO, 2\ C_2O_3 + 3\ HO$, bildet durchsichtige luftbeständige Tafeln, die bei 200° alles Wasser (23,80 pC.) verlieren und sich in 14,8 Thl. Wasser auflösen.

Unterschwefelsaures Lithion : $LiO, S_2O_5 + 2\ HO$, krystallisirt undeutlich, wird an der Luft feucht und löst sich etwas in Alkohol auf.

Essigsaures Lithion : $LiO, \overline{A} + 2\ HO$, enthält 21,57 pC. Wasser.

Ameisensaures Lithion : $LiO, \overline{F} + 2\ HO$, bildet kleine nadelförmige, an der Luft feucht werdende Krystalle, die 25,93 pC. Wasser enthalten.

Jodsaures Lithion ist wasserfrei, in 2 Thl. Wasser löslich, unlöslich in Alkohol; schmilzt beim Erhitzen unter Entwickelung von Sauerstoff und Jod.

Ueberjodsaures Lithion löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird von Alkohol zersetzt.

Jodlithium : $LiJ + 6\ HO$, nadelförmige, meist von freiem Jod gelb gefärbte zerfliefsliche Krystalle, die 28,90 pC. Wasser enthalten.

Salpetersaures Lithion : LiO, NO_5, ist wasserfrei, sehr zerfliefslich, sehr leicht in Alkohol löslich.

Chlorlithium : $Li\ Cl + 2\ HO$, bildet sich in undeutlichen, leicht zerfliefslichen Krystallen, wenn die Lösung in starkem Alkohol über Schwefelsäure verdunstet.

Phosphorsaures Natronlithion. — R. hat gefunden, dafs dieses schwerlösliche Salz, welches zur Erkennung und häufig auch quantitativen Bestimmung des Lithions diente, nicht nach

Digitized

der von Berzelius angegebenen Formel: 2 LiO, PO_5 + 2 NaO PO_5 zusammengesetzt seyn kann. Eine Reihe von Versuchen lieferte ihm einen von 21,80 — 32,15 wechselnden Lithiongehalt; das geglühte Salz fällte stets, nach dem Wiederauflösen in verdünnter Salpetersäure, Silbersolution rein gelb, woraus hervorgeht, dafs es auf 1 At. Phosphorsäure 3 At. fixer Base enthalten mufs. Die wechselnde Zusammensetzung scheint anzudeuten, dafs Natron und Lithion in dem Salze sich gegenseitig vertreten.

Wassergehalt des Baryt- und Strontianhydrats.

Filhol *) bestimmte durch eine Reihe genau übereinstimmender Analysen den Wassergehalt der krystallisirten Hydrate des Baryts und Strontians; in beiden nahm man bis jetzt einen Wassergehalt von 9 Atom an. In dem Barythydrat fand er 8 At. Wasser, im Strontianhydrat, übereinstimmend mit Smith und Noad, 9 Atom. Seine Zahlen sind:

	Barythydrat BaO, 8 HO.			*Strontianhydrat* SrO + 9 HO.	
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
HO	48,47	48,64	HO	39,37	39,01
BaO	51,43	51,36	SrO	60,83	60,99.

Das specifische Gewicht der Barytkrystalle ist = 2,188, das der Strontiankrystalle = 1,911 bei + 16°.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 3. sér. T. VII p. 271.

Digitized by Google

Neue Erden in den Zirkonen und im Eudialyt.

Svanberg *) machte der schwedischen Academie die Mittheilung, dafs er, unterstützt von Hrn. Norlin, die Zirkonerde einer näheren Untersuchung unterworfen habe. Es hat sich dabei ergeben, dafs die Zirkonerde keine einfache Erde ist, sondern ähnlich dem Ceroxyde, der Yttererde und der Tantalsäure, nach den Untersuchungen der letzten Jahre, aus einem Gemenge von mehreren Erden besteht und dafs diese Erden in den verschiedenen Zirkonen, je nach ihrem Fundort (z. B. Sibirien, Norwegen, Ceylon) und den mit dem Namen Hyacinth belegten Varietäten von Expailly in Frankreich, in ungleicher Menge vorkommen. Durch quantitative Bestimmung des relativen Verhältnisses zwischen Erde und Säure in einer Menge von schwefelsauren Salzen, welche auf verschiedene Weise bereitet waren, durch bruchweise Fällungen mit Oxalsäure aus Lösungen von Chlorzirkonium, bereitet sowohl aus dem (wasserhaltigen) Chlorzirkonium, das zu verschiedenen Zeiten herauskrystallisirte, als auch aus dem, das aus seiner Lösung in Salzsäure eben anschiefsen wollte, (und wobei die Erden aus Zirkonen von verschiedenen Fundorten zu den Versuchen genommen wurden) zeigte es sich, dafs in jenem Verhältnifs ganz bedeutende Verschiedenheiten vorkommen, die sich nicht anders erklären liefsen, als dadurch, dafs darin verschiedene Erden mit verschiedenem Sauerstoffgehalt vorhanden waren.

Bei Bestimmung der Atomgewichte, in der Annahme, dafs alle gefundenen Erden nach der Formel: $R_2 O_3$ zusammengesetzt seyen, fand sich, dafs dieselben im Allgemeinen zwischen

*) Oefversigt of K. Vetensk. A. Förhandl. 1845. Nr. 3 und Poggend. Annal. Bd. LXV S. 317.

Digitized by Google

den Zahlen 938 und 1320 schwankten, für gewisse dieser Erden aber, wiewohl mit kleinen Abweichungen, zwischen 1100 und 1150 eingeschlossen blieben.

Das bisherige Atomgewicht der Zirkonerde, 1140, liegt ziemlich in der Mitte zwischen den beiden Extremen der neuen Zahlen. Es ist S. noch nicht geglückt, so scharfe qualitative Verschiedenheiten zu entdecken, dafs darauf ein analytisches Verfahren zur Trennung der verschiedenen Erden begründet werden könnte; sicher sind indessen deren mehr als zwei vorhanden. Obwohl es sich z. B. zeigte, dafs das oxalsaure Salz der einen Erde schwerer löslich in Säuren ist, als das der anderen, und obwohl die Chlorverbindung des Radicals der einen Erde ebenfalls schwerer löslich in Salzsäure ist, als die des Radicals der anderen, so gab diefs doch keine solche Trennungsmethode, dafs man die Reinigung der einen Erde von der anderen dadurch bewerkstelligen konnte. Ebenso ergab es sich, dafs das schwefelsaure Salz der einen Erde, versetzt mit viel freier Schwefelsäure, weit leichter und in anderer Form krystallisirt, als das schwefelsaure Salz der anderen Erde. Auch das Verhalten zu kohlensauren Alkalien ist ungleich. Das schwefelsaure Salz der einen Erde verliert bei höherer Temperatur einen Theil seiner Säure, indem ein bestimmtes basisches Salz zurückbleibt, während das schwefelsaure Salz einer anderen Erde sich bei derselben Behandlung in derselben Temperatur ganz anders verhält. Fügt man hinzu, sagt S. weiter, dafs es Doppelsalze von ungleichem Habitus giebt zwischen den Chloriden der Erdradicale, sowie zwischen diesen und denen der Alkaliradicale, so ergiebt sich daraus ein hinreichender Beweis vom Daseyn verschiedenartiger Erden, die bisher mit dem gemeinsamen Namen Zirkonerde umfafst wurden, die genauer zu trennen bisher aber noch nicht geglückt ist.

Schon die bedeutende Verschiedenheit in dem specifischen Gewicht der verschiedenen Zirkone von verschiedenen Fundorten,

Digitized by Google

könnte auf einen wesentlichen Unterschied in ihrer inneren Constitution schliefsen lassen; dasselbe gilt von der Verschiedenheit in der Härte einiger Zirkone. Die Verschiedenheiten in beiderlei Hinsicht sind gröfser, als dafs sie einigen Procenten Eisenoxyd, die ein Zirkon mehr als der andere enthält, zugeschrieben werden könnten.

Die erste Veranlassung zur näheren Untersuchung des fraglichen Körpers gab die schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung Svanberg's, dafs der in der Umgegend von Stockholm vorkommende Zirkon ein bedeutend geringeres specifisches Gewicht (= 4,03) und eine geringere Härte (er wurde mit Leichtigkeit vom Quarz geritzt) besitzt, als andere Zirkone; es ergab sich dann bei näherer Untersuchung, dafs die darin enthaltene Zirkonerde abweichende Eigenschaften besafs. S. schlägt, da er diese Erde vorzugsweise aus norwegischen Zirkonen darstellte, für sie den Namen *Norerde*, von *Norc*, der älteren Bezeichnung Norwegens, vor; ihr Radical hiefse dann *Norium*. Diese neue Erde ist auch in den Zirkonen des Ilmengebirges enthalten.

Derselbe Chemiker hat ferner gefunden *), dafs der grönländische Eudialyt, aufser Ceroxyd und seinen Begleitern Lanthan, Didym etc. noch zwei andere Erden enthält, wovon die eine die meiste Aehnlichkeit mit Yttererde hat; letztere wäre dann nach der Formel : R_2 O_3 zusammengesetzt. Das andere gelbe Oxyd ist nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Svanberg selbst ist von der Eigenthümlichkeit dieser Erden noch nicht überzeugt, da eine Entscheidung kaum möglich ist, so lange die im Jahresberichte Bd. XLVIII S. 210 erwähnten Mosander'schen Erden nicht genau characterisirt sind. Wir theilen hier das Verfahren, das S. zur Abscheidung dieser Erden aus dem Eudialyt befolgte, mit seinen eignen Worten mit.

Der Eudialyt wird mit Königswasser behandelt und die Kie-

*) Oefversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1845 p. 37 und Poggend. Annal. Bd. LXVI S. 309.

Digitized

selerde ausgelatinirt; nach dem Abfiltriren der Kieselerde wird die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und die sehr saure Lösung mit Kleesäure gefällt. Der Niederschlag wird durch Glühen von der Kleesäure befreit, darauf der geglühte Theil, welcher sich nur noch partiell in Salzsäure löst, bis zur völligen Lösung mit concentrirter Schwefelsäure gekocht. Die schwefelsaure Lösung, verdünnt mit vielem Wasser und versetzt mit freier Salzsäure, wird auf's Neue mit Kleesäure gefällt. Diese Fällung mit Kleesäure wird mehrmals wiederholt und hat den Zweck, den Niederschlag zu befreien von Zirkonerde und anderen Stoffen, die zuerst gefällt werden, deren Niederschläge mit Kleesäure aber in Salzsäure weit löslicher sind, als ein anderer Theil der Oxyde und Erden, die im Eudialyt vorkommen. Nachdem man diese Operation vier- bis fünfmal wiederholt hat, wird der Niederschlag mit einem großen Ueberschufs von saurem kleesaurem Kali gekocht und dadurch ein Körper ausgezogen, welchen näher zu untersuchen ich noch nicht Gelegenheit hatte, welcher sich aber gröfstentheils in der Portion findet, die aus der sauren Lösung auf Zusatz von Kleesäure nicht niederfällt. Nachdem nun das saure kleesaure Kali alles darin Lösliche von dem Niederschlage ausgezogen hat, wird die Kleesäure in dem Ungelösten fortgebrannt und der Rückstand in Schwefelsäure gelöst, alsdann die Lösung der schwefelsauren Salze bis zur vollen Sättigung mit neutralem schwefelsaurem Kali versetzt. Hierdurch entsteht ein, von mir nicht weiter untersuchter Niederschlag, der Cer, Lanthan und Didym enthält.

Nachdem aus der Lösung das mit schwefelsaurem Kali Fällbare abfiltrirt worden, bleiben darin zwei Stoffe, welche daraus mit ätzendem Ammoniak gefällt, dann in Salzsäure gelöst und mit Kleesäure niedergeschlagen werden. Der letztere Niederschlag wird durch Glühen zersetzt und die rückständige Erde in Schwefelsäure gelöst. Die schwefelsaure Lösung wird in der Wärme

Digitized by Google

auf ein kleines Volum abgedunstet, wo dann bei einer gewissen Concentration in der Wärme ein weifses Salz krystallisirt, welches hernach ganz schwerlöslich in heifsem Wasser ist. Nach dem Auskrystallisiren in der Wärme enthält die Lösung, wie unten erwähnt, noch das leichter lösliche schwefelsaure Salz einer andern Erde in geringer Menge.

Das Hydrat der ersterwähnten Erde, so wie es aus der Lösung der Erde in Salzsäure durch Fällung mit ätzendem Ammoniak erhalten wird, ist weifs und voluminös, doch nicht so voluminös als die Thonerde, sondern mehr ähnlich der Beryllerde. Beim Trocknen schrumpft es sehr zusammen und wird wie Thonerdehydrat. Es auszuwaschen, hält nicht schwer, doch zieht es dabei Kohlensäure aus der Luft an. Das Hydrat ist unlöslich in ätzendem Kali. Nach dem Glühen erhält man eine Erde von blafs strohgelber Farbe. Die geglühte Erde löst sich träge in verdünnten Säuren (Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure), so lange sie kalt sind; oft habe ich diese Säuren solchergestalt und unter fleifsigem Umrühren auf $^{1}/_{2}$ Gran geglühter Erde einwirken lassen, ohne dafs sie nach 12 Stunden gelöst war; dagegen löst sie sich bald, wenn die Flüssigkeit auch noch so wenig erwärmt wird.

Das schwefelsaure Salz, das neutrale, krystallisirt leicht in ganz grofsen, prismatischen Krystallen, selbst aus einer sauren Lösung, und besonders wenn diese Lösung etwas erwärmt wird. Es ist schwer löslich in warmem, leichter löslich in kaltem Wasser. Das krystallisirte Salz enthält 22,4 pC. Wasser, welches durch Erwärmung ausgetrieben werden kann, ohne dafs das Salz etwas von seiner Schwefelsäure verliert; es verwittert noch nicht bei + 90°. Das wasserfreie Salz enthält 49,137 pC. Schwefelsäure und 50,863 Erde, was nach der Annahme, dafs das Salz nach der Formel : $R_2 O_3$, 3 SO_3 zusammengesetzt sey (welche letztere Annahme durch die basisch schwefelsauren Salze der Erde bestätigt wird) für das Atomgewicht der Erde 1556 und für das des darin enthaltenen Radicals 628 giebt. Diefs Atomge-

Digitized by Google

wicht wird indessen zu niedrig seyn, da das schwefelsaure Salz dieser Erde nicht vollkommen von dem schwefelsauren Salze einer anderen Erde getrennt werden konnte, für die ich als Atomgewicht die Zahl 480,5 fand. — Das neutrale Salz erträgt starkes Glühen; das krystallisirte hat die Formel: $R_2 O_3, 3 SO_3 + 8 HO$.

Setzt man Ammoniak zu einer neutralen Lösung des schwefelsauren Salzes, so entsteht wohl eine Trübung, aber sie verschwindet anfangs wieder beim Umschütteln, bis die Flüssigkeit mit dem neugebildeten basischen Salze gesättigt ist; alsdann wird der Niederschlag beständig. Das gefällte basische Salz kann nicht auf einem Filtrum gewaschen werden, weil es sich löst; es hat, nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier, zur Entfernung der Mutterlauge, die Formel : $R_2 O_3, SO_3 + 3 HO$. Die Löslichkeit dieses basischen Salzes unterscheidet die Erde, wie es scheint, ziemlich characterisch von anderen Erden; auch spricht sie für die Formel : $R_2 O_3$. Wenn das neutrale schwefelsaure Salz der Erde kalt mit überschüssigem Ammoniak gefällt wird, so schlägt sich ein anderes basisches Salz nieder, worin die Erde dreimal soviel Sauerstoff als die Schwefelsäure enthält, was auf die Formel $3 R_2 O_3, SO_3$ hinweist.

Setzt man schwefelsaures Kali zu einer Lösung des schwefelsauren Salzes, so entsteht, auch wenn die Flüssigkeit concentrirt und damit gesättigt ist, kein Niederschlag; wenn aber die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird und sie nicht allzu verdünnt ist oder zuviel schwefelsaures Kali enthält, so krystallisirt das neutrale schwefelsaure Salz der Erde heraus, ohne mit dem Kalisalz in Verbindung zu treten. Läfst man dagegen eine gemeinsame Lösung vom neutralen Erdsalze und schwefelsaurem Kali freiwillig abdunsten, so schiefst ein Doppelsalz an, welches in Wasser weit löslicher ist, als jedes der einzelnen Salze für sich und zufolge einer approximativen Analyse die Formel $3 (KO, SO_3) + R_2 O_3, 3 SO_3 + 3 HO$ hat.

Das salpetersaure Salz trocknet zu einer strahlig krystal-

Digitized by Google

linischen Masse ein, die einen schwachen Stich in's Rosenrothe hat und leicht zerfliefslich ist. — Die Chlorverbindung ist nicht krystallisirbar, gummiähnlich, an der Luft Feuchtigkeit anziehend.

Das kohlensaure Salz erhält man durch Fällung mit kohlensauren Alkalien, es schlägt sich weifs, nicht schwer, sondern etwas voluminös nieder und löst sich, obwohl nicht reichlich, in kohlensaurem Ammoniak, aus welcher Lösung es durch Kochen wieder gefällt werden kann.

Das kleesaure Salz ist sehr schwach rosenroth; es hat die Formel : $R_2 O_3, 3 C_2 O_3 + 6 HO$. Nach dem Glühen dieses Salzes braust die zurückbleibende strohgelbe Erde nicht im Geringsten mit Säuren. Fällt man dagegen die Erde mit Kleesäure aus einer Lösung, die auch Kali enthält, so schlägt sich ein Theil des Alkalis nieder, und nur dann entwickelt die Erde nach dem Glühen Kohlensäure mit Säuren. Das kleesaure Salz löst sich in Säuren sehr schwer und nur bei gewisser Concentration Beim Kochen mit saurem kleesaurem Kali, auch in grofsem Ueberschufs, ist es vollkommen unlöslich.

In dem Vorhergehenden ist erwähnt, dafs nach dem Herauskrystallisiren des schwefelsauren Salzes der eben beschriebenen Erde eine Lösung erhalten wird, die ein viel leichter lösliches schwefelsaures Salz einer anderen Erde enthält. Dieses Salz hat nach S. die Formel : $RO, SO_3 + 3 HO$; es verwittert nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei 90°, und verliert alles Wasser bei 200°. Durch Glühen verwandelt es sich, durch Verlust eines Drittels seiner Schwefelsäure in $3 RO, 2 SO_3$. Mit Kleesäure fällt die Erde schwer und schneeweifs nieder und bleibt nach dem Glühen weifs. Das Atomgewicht dieser Erde wurde, nach der Annahme, dafs sie aus 1 At. Radical und 1 At. Sauerstoff bestehe, = 480,5 gefunden, welcher Zahl S. selbst indessen kein Zutrauen schenkt, da er nur eine sehr kleine Menge Salz hatte.

Digitized by Google

Verbindungen des Uranoxyds.

Peligot*) hat mehrere Uranoxydsalze beschrieben, die in den früheren Mittheilungen **) über die Verbindungen des Urans nicht enthalten sind. Er erwähnt zuerst, dafs er, sowie Ebelmen, nur ein salpetersaures Uranoxyd, $U_2 O_3$, NO_5 + 6 aq. erhalten könne, während Berzelius deren zwei erwähne.

Berzelius giebt ferner an, dafs es drei krystallisirbare Verbindungen des Uranoxyds mit Schwefelsäure gebe:

1. $U_2 O_3$, SO_3, erhalten durch Auflösen von zum Rothglühen erhitztem schwefelsaurem Uranoxyd.

2. $U_2 O_3$, 2 SO_3; krystallisirt, dem Wawellit ähnlich, aus einer etwas sauren Auflösung.

3. $U_2 O_3$, 3 SO_3, krystallisirt aus heifser Lösung von Uranoxyd, oder einem der beiden vorhergehenden Salze in concentrirter Schwefelsäure.

Das erste dieser Salze hat nach Ebelmen und Peligot die Formel: $U_2 O_3$, SO_3, 3½ HO. P. hält es, da noch Zweifel über das wahre Atomgewicht des Urans herrschen, nicht für unmöglich, dafs das Salz 3 At. (statt 3½) Wasser enthalte. Es ist nach ihm das neutrale Salz, da es sich mit 1 At. schwefelsaurem Kali oder -Ammoniak zu neutralen Doppelsalzen verbinde. Die anderen von Berzelius gefundenen schwefelsauren Salze des Uranoxyds konnte P. nicht darstellen; er erhielt zerfliefsliche Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, die er für Gemenge des neutralen Salzes: $Ur_2 O_3$, SO_3, 3½ aq., mit dem Salz $Ur_2 O_3$, 2 SO_3, HO erklärt. Dieses letztere erhielt

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XII. 549.

**) Diese Annalen Bd. XLIII. S. 255 u. 305. Bd. XLIV. S. 214.

P. durch Auflösen von trocknem Salz, $Ur_2\ O_3$, SO_3 in concentrirter Schwefelsäure. Die Analyse stimmt zwar keineswegs mit der Rechnung. Er erhielt nämlich:

		berechnet	gefunden	
2 SO_3	1002,0	34,2	37,3	36,9
$Ur_2\ O_3$	1800,0	61,6	58,7	58,0
HO	112,5	4,1	4,1	5,1.

Schwefelsaures Methyloxyd-Uranoxyd. — Man erhält es durch Zersetzung von gleichen At. schwefelsaurem Methyloxydbaryt und dem Salz $Ur_2\ O_3$, SO_3, 3 HO. Das Filtrat liefert beim Verdampfen in leeren Raum einen Syrup und nach einigen Monaten zerfliefsliche Krystalle von folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden	
2 SO_3	1002,0	31,2	30,8	28,9
$Ur_2\ O_3$	1800,0	56,2	56,7	55,0
C_2	150,0	4,6	3,9	4,4
H_4	50,0	1,5	1,6	1,6
O_2	200,0	6,5	7,0	10,1
	3202,0	100,0	100,0	100,0

= 2 SO_3, $Ur_2\ O_3$, $C_2\ H_3$ O, HO.

Weinsaures Uranoxyd. — Löst man reines Uranoxyd *) in Weinsäure, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die bei der Concentration einen krystallinischen Absatz von weinsaurem Uranoxyd fallen läfst, während die Mutterlauge beim freiwilligen Verdunsten Krystalle mit gröfserem Wassergehalt liefert. Für das in der Kälte krystallisirte Salz fand P. die Formel:

$$C_8\ H_{12}\ O_{18},\ 2\ Ur_2\ O_3;$$

*) Am leichtesten erhält man, nach Jacquelain und Peligot, das reine Uranoxyd durch Zersetzung des salpetersauren Salzes in mäfsiger Hitze. Man trocknet zu dem Ende das Salz über freiem Feuer in einer Platin- oder Porzellanschale bis zur beginnenden Zersetzung, bringt es dann in weite, an einem Ende verschlossene Glasröhren und erhitzt im Oelbade auf etwa 250°, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Es bleibt ein chamoisgelbes, salpetersäurefreies Oxyd.

das aus heifsen Flüssigkeiten oder durch Trocknen des vorhergehenden, bei 150° erhaltene Salz ist : $C_8\ H_6\ O_{12}$, $2\ Ur_2\ O_3$.— Der Wasserverlust des ersteren beträgt 10,9 pC. = 6 Atomen.

Weinsaures Uranoxyd-Antimonoxyd. — Vermischt man Auflösungen von salpetersaurem Uranoxyd und gewöhnlichem Brechweinstein in der Kälte, so erhält man eine hellgelbe, gallertartige Fällung, die in heifsem Wasser löslich ist und bei plötzlichem Erkalten als opalisirender Niederschlag wieder erscheint. Letzteres verwandelt sich nach einiger Zeit in eine seidenglänzende, strahlig krystallinische Masse. Man erhält dieselbe Verbindung in reichlicher Menge durch Vermischen heifser Lösungen von 3 Th. Brechweinstein und 1 Th. salpetersaurem Uranoxyd. Das Salz ist so wenig in Wasser löslich, dafs seine heifse gelbe Lösung beim Erkalten fast farblos wird. Bei Luftabschlufs erhitzt wird es braun und riecht nach Caramel; nach dem Rothgluhen bleibt eine schwarze, aus Kohle, Uranoxydul und metallischem Antimon bestehende Masse, die nach dem Erkalten bei Luftzutritt mit starkem Glanz verbrennt. Die Analysen dieses Salzes gaben :

Salz an der Luft getrocknet und nicht efflorescirt.

		berechnet	gefunden
C_8	600,0	9,4	9,6
H_{13}	162,5	2,5	2,4
O_{19}	1900,0	30,0	31,4
$Ur_2\ O_3$	1800,0	28,2	28,3
$Sb_2\ O_3$	1912,0	29,9	30,3
	6374,5	100,0	100,0.

Das efflorescirte oder im leeren Raume getrocknete Salz ist : $C_8\ H_6\ O_{12}$, $U_2\ O_3$, $Sb_2\ O_3$ und das bei 200° getrocknete :

$$C_8\ H_2\ O_8,\ Ur_2\ O_3\ Sb_2\ O_3.$$

P. sieht in diesem Salz, welches nach dem Trocknen dem bei 200° getrockneten Brechweinstein analog zusammengesetzt ist, den Beweis, dafs das Uranoxyd die Stelle des Kalis vertre-

Digitized by Google

ten kann und dafs dieses Oxyd folglich die ihm schon früher zugeschriebene Formel : $(U_2\ O_2)\ O$ gebühre. Auch dem Antimonoxyd $(Sb_2\ O_2)\ O$ und dem Wismuthoxyd $(Bi_2\ O_2)\ O$ vindicirt P. diese Formeln, sofern diese letzteren Oxyde, analog dem Uranoxyd, die Fähigkeit hätten, mit 1 At. Säure ein neutrales Salz zu bilden, eine Fähigkeit, die dem Chrom- und Eisenoxyd, sowie der Thonerde abgehe.

Berzelius *) erwähnt indessen, dafs die meisten Oxyde von der Form $R_2\ O_3$ und namentlich das Eisenoxyd und Chromoxyd Verbindungen eingehe nach der Formel : $R_2\ O_3 + 2\ \overline{T}$ und dafs auch durch Brechweinstein mit diesen Oxyden Niederschläge hervorgebracht würden, die wie die Uranverbindungen zusammengesetzt seyen.

Saure Verbindungen der Wolframsäure mit Alkalien.

Erhält man, nach Margueritte **), Wolframsäurehydrat in einer mäfsig concentrirten Lösung eines wolframsauren Alkali's einige Zeit im Sieden, so löst sich eine beträchtliche Menge der Säure auf. Aus der gesättigten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten eine Quantität Säure ab, welche Erscheinung auch beim Verdampfen der Lösung sich wiederholt. Zuletzt krystallisirt ein Salz heraus, dessen Form je nach der Zusammensetzung verschieden ist; man kann nun dieses Salz ohne Zersetzung umkrystallisiren. Dieselben Verbindungen erhält man auch, jedoch nicht leicht in gröfserer Menge, wenn man wolframsaures Natron (durch Glühen von Wolfram mit kohlensaurem Natron und Auslaugen dargestellt) mit Salzsäure versetzt, bis das niederfallende

---

*) Jahresbericht XXV. S. 163.

**) Journ. de Pharm. 3 Ser. T. VII. p. 222.

Säurehydrat beim Umschütteln nicht mehr gelöst wird. Man filtrirt und verdampft, wodurch zuerst Wolframsäure herausfällt, alsdann krystallisirt Kochsalz, zuletzt saure wolframsaure Natronsalze.

M. giebt für die von ihm untersuchten Salze folgende Formeln an:

zweifach wolframs.	Natron	$NaO, 2\,WO_3 + 4\tfrac{1}{2}\,HO$	*)
dreifach „	Ammoniak	$NH_4O, 3\,WO_3 + 5\,HO$	**)
vierfach „	Natron	$NaO, 4\,WO_3 + 3\,HO$	
fünffach „	Kali	$KO, 5\,WO_3 + 8\,HO$	†)
sechsfach „	Ammoniak	$NH_4O, 6\,WO_3 + 6\,HO$	††)
zweifach „	Ammoniak-kali	$\left.\begin{matrix}NH_4O, 2\,WO_3\\ KO, 2\,WO_3\end{matrix}\right\} + 6\,HO.$	

Diese Salze zeigen folgendes Verhalten: Sie werden von Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure nicht in der Kälte, sondern erst in der Siedhitze zerlegt; diefs gilt namentlich von den vierfach sauren Salzen. Letztere sind leichter löslich in Wasser, als die zweifach wolframsauren Verbindungen. Versetzt man die Lösungen der sauren Salze mit ätzendem oder kohlensaurem Alkali, so entsteht ein Niederschlag von alkalihaltigem Säurehydrat, welches in einem Ueberschufs des Alkali's in der Kälte unlöslich ist, in neutralem wolframsauren Salz dagegen augenblicklich verschwindet.

Die sauren wohlframsauren Salze reagiren stark sauer, und besitzen einen sehr bittern Geschmack; sie werden durch Glühen unter Verlust ihres Wassergehalts gelb und unlöslich: diese Zersetzung tritt indessen erst über 220° ein.

*) Blättrige, durch Säuren in der Kälte zersetzbare Krystalle.

**) Octaedrische, unter Wasser wie Phosphor schmelzende Krystalle.

†) Prismatische Krystalle.

††) Bestimmte blättrige Krystalle.

Digitized by Google

Eigenschaft der geschmolzenen Bleiglätte, Sauerstoff zu absorbiren.

F. Leblanc *) theilt einige Erfahrungen über den fraglichen Punkt mit, welche er in Poullaouen zu sammeln Gelegenheit hatte.

Die Bleiglätte des Handels mufs gewisse Eigenschaften besitzen, die man durch schnelles oder langsames Abkühlen beliebig hervorbringen kann. Schnell abgekühlte Bleiglätte ist gelb oder gelbgrün. Durch langsames Erkaltenlassen erhält sie eine bestimmte Structur und andere Farbe, so wie man sie im Handel verlangt.

Nach Fournet nimmt die schmelzende Glätte Sauerstoff auf und oxydirt sich höher bei einer Temperatur über der, wobei sich die Mennige zersetzt. Die im Handel vorkommende Glätte verdankt nach ihm ihre rothe Farbe einem gröfseren Sauerstoffgehalte.

Thénard erklärt diefs so, dafs die schmelzende Glätte, wie schmelzendes Silber, fähig sey, Sauerstoff zu absorbiren, den sie bei raschem Abkühlen wieder abgiebt, der aber bei langsamem Erkalten dieselbe höher oxydirt. Leblanc hat zu Poullaouen das aus der erkaltenden Glätte frei werdende Gas analysirt und 82 bis 90 pC. Sauerstoff darin gefunden. Das Uebrige ergab sich als Stickstoff. Leblanc glaubt, dafs derselbe von einer geringen Menge beigemengter Luft herrühre, denn er habe auch bei dem Silber, womit er denselben Versuch angestellt, nie mehr als 90 pC. von Phosphor absorbirbares Gas gefunden.

Man kann diese aufgelöste Menge Sauerstoff dem Silbergehalte der Glätte nicht wohl zuschreiben, da von 1 Kilogramm

---

*) Journ. de Pharm. et de Chimie III. Serie T. VIII. Sept 45.

Digitized by Google

Glätte mehr als 50 Cub. Cent. aufgelöst sind, die reichste Glätte aber nur 0,001 bis 0,0015 Silber enthielt.

Nach Leblanc nimmt die schwarze Bleiglätte nur sehr geringe Quantitäten von Sauerstoff auf, so dafs er zu dem absorbirten Stickstoff in gleichem Verhältnifs, wie in der atmosphärischen Luft steht. Er schreibt diesen Umstand den oxydirbaren Materien in der schwarzen Glätte zu.

Zu Poullaouen werden die Glätten in eiserne Töpfe von 30 Litern Inhalt abfliefsen lassen. Auf der Oberfläche werden sie bald fest und sind gelb oder gelbgrün. Nach einigen Stunden, oft schon einer halben Stunde zerreifsen sie nach allen Richtungen und bilden krystallinische, röthlich gefärbte, bröckliche Massen, während die obere Kruste ihre vorige Beschaffenheit behält.

Jeder Umstand, welcher das zu rasche Erkalten der Masse verhindert, wirkt günstig für die Bildung der rothen Glätte.

Nach Fournet enthält die rothe Glätte mehr Sauerstoff, als die gelbe, von einem Gehalt an Mennige herrührend, was mehre Proben auch bestätigten.

Obgleich Leblanc nicht bezweifelt, dafs unter gewissen Umständen sich Mennige bilden könne, so glaubt er doch die Ursache der rothen Farbe auf andere Weise erklären zu müssen und zwar auf folgende Gründe basirt:

1) habe er beim Erhitzen einer solchen Glätte keine Sauerstoffentwickelung bemerkt;

2) auch keine Bildung von braunem Superoxyd erhalten bei sorgfältiger Behandlung mit Salpetersäure;

3) sey die rothe Glätte nach dem Erhitzen zu der Temperatur, wobei sie noch nicht zersetzt wurde, schnell in kaltes Wasser geschüttet, gelb geworden.

Durch diese Umstände veranlafst, glaubt Leblanc die Verschiedenheit der Farbe und Structur der Glätte unter die Erscheinungen der Isomerie oder des Dimorphismus zählen zu

Digitized by Google

dürfen, ähnlich wie die Verschiedenheit der glasigen und undurchsichtigen arsenigen Säure und anderer Körper mehr.

Die angegebenen Modificationen hängen nach ihm von der Dichtigkeit der Glätte ab, denn die blättrige rothe Glätte ist specifisch leichter, als krystallinische gelbe.

Das Wesentliche dieser Mittheilung ist kurz folgendes:

1) die Glätte ist ebenso, wie das Silber, fähig, Sauerstoff aufzulösen, ohne eine höhere Oxydation zu bedingen. Vielleicht löst sich der Stickstoff ebenfalls darin auf;

2) der Unterschied der gelben und rothen Glätte hat nur seinen Grund in physischen Structurverhältnissen, Farbe und Dichtigkeit und beruht nicht auf Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung, denn man kann willkürlich durch verschiedene Temperatur und Schnelligkeit der Abkühlung die eine oder andere Modification erhalten.

Verbindungen des Wismuths.

Arppe *) hat bei seinen Untersuchungen über die Oxyde des Wismuths Resultate erhalten, die von denen des Hrn. Heintz **) abweichen. Dieselben sind, kurz zusammengestellt, folgende:

Wismuthoxydhydrat: $Bi_2\ O_3$, HO, wird erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Kalilauge giefst und bei einer Temperatur die 70° nicht erreicht, digerirt. Es enthält:

	gefunden	At.	berechnet
Wismuthoxyd	96,40	1	96,34
Wasser	3,60	1	3,66.

---

*) Poggendorff Ann. Bd. LXIV. S. 237.

**) Ebendas. Bd. LXIII. S. 55 und diese Annal. Bd. LII. S. 252.

Digitized by Google

Wismuthsuperoxydhydrat. — Wenn ein Wismuthsalz freies Chlor enthält, so entsteht durch Kali kein weifser, sondern ein gelber Niederschlag, der das Hydrat eines höheren Oxyds ist, das aber nie frei von Chlor erhalten werden kann. Es geht durch Kochen mit Kali, unter Wasserverlust, in einen lichtbraunen Körper über von nachstehender Zusammensetzung:

	gefunden		At.	berechnet
Wismuth	88,04	88,15	8	88,375
Sauerstoff	11,79	11,62	14	11,625
Wasser	0,27	0,23		

$= 3\ Bi_2\ O_3 + Bi_2\ O_5$.

Wismuthsuperoxyd : $Bi\ O_2$. Wenn das gelbe Hydrat mit chlorigsaurem Alkali, das stark alkalisch ist, gekocht wird, so nimmt es die braune Farbe des Bleisuperoxyds an, indem es dabei höher oxydirt wird. Die Analysen dieses, nicht ganz wasserfrei darzustellenden Körpers gaben:

	gefunden			At.	berechnet
Wismuth	86,52	86,70	85,93	1	86,93
Sauerstoff	13,11	13,05	13,32	2	13,07
Wasser	0,37	0,25	0,75.		

Durch Kochen mit Salpetersäure wird das Superoxyd vollständig aufgelöst, hinterläfst es einen gelben oder grünen Rückstand, so rührt diefs von eingemengter Wismuthsäure her.

Wismuthsäurehydrat : $Bi_2\ O_5$ + aq., erhält man sehr leicht, wenn man Wismuthoxyd, welches durch Kochen des Hydrats mit Kali dargestellt worden ist, mit einer sehr conc. Lösung von Kali in grofsem Ueberschufs zum starken Sieden erhitzt und Chlor hindurchleitet. Das Wismuthoxyd nimmt sehr bald eine schön rothe Farbe an; es ist nun Wismuthsäurehydrat, enthält aber auch Kali und die niedrigen Oxyde des Wismuths eingemengt. Man digerirt defshalb den rothen Körper, nach dem Aussüfsen mit Wasser, mit verdünnter Salpetersäure und wäscht mit kochendem Wasser aus. Seine Zusammensetzung ist:

Digitized by Google

	gefunden		At.	berechnet
Wismuth	81,17	81,35	2	81,30
Sauerstoff	15,51	15,45	5	15,28
Wasser	3,32	3,20	1	3,48.

Von Salpetersäure wird diese Verbindung unter Sauerstoffentwickelung so zerlegt, dafs ein Körper von hellerer Farbe und geringerem Sauerstoffgehalt zurückbleibt, während Wismuthoxyd aufgelöst wird.

Die *wasserfreie* Wismuthsäure entsteht unter denselben Umständen wie das Hydrat, nur darf die Kalilauge nicht in so grofsem Ueberschufs vorhanden seyn. Sie verbindet sich nicht mit Kali; wenn man sie damit kocht und Chlor einleitet, so geht ihre braune Farbe allmählig in die rothe der wasserhaltigen Säure über. Die in der Farbe dem Superoxyd sehr ähnliche Wismuthsäure unterscheidet sich bestimmt von allen Oxyden des Wismuths dadurch, dafs sie durch Kochen mit Salpetersäure in grünes Oxyd umgewandelt wird. Ihre Zusammensetzung ist:

	gefunden		At.	berechnet
Wismuth	84,22	84,30	2	84,18
Sauerstoff	15,78	15,70	5	15,82.

Das grüne Oxyd ist nicht salpetersäurefrei erhalten worden, seine Formel ist wahrscheinlich: $= Bi_2\ O_3,\ 3\ Bi_2\ O_5$, wonach es neutrales wismuthsaures Wismuthoxyd wäre. Es löst sich, wie das gelbe, wasserhaltige, nur sehr schwer in Salpetersäure mit hellrother Farbe auf.

Wismuthsaures Kali: $2\ Bi_2\ O_5,\ KO + aq.$ — Das Wismuthsäurehydrat ist in kochendem kaustischem Kali etwas auflöslich; Säuren scheiden aus der farblosen Auflösung einen weifsen oder röthlichen Niederschlag ab; der nicht gelöste rothe Theil ist das Kalisalz von obiger Zusammensetzung.

Wenn man in ein siedendes Gemenge von Wismuthoxyd und nicht sehr concentrirtem Aetzkali Chlor einleitet, so färbt sich die Auflösung hellroth, wie von Uebermangansäure. Sie

Digitized by Google

ist von A. nicht weiter untersucht, enthält aber viel Wismuth.

Vermischt man gesättigte Lösungen von Rohrzucker und salpetersaurem Wismuthoxyd und setzt Aetzkali bis zur alkalischen Reaction zu, so verändert sich bei einer Temperatur von 80° der weifse Niederschlag in einen schwarzen, zum gröfsten Theil aus Wismuthoxyd bestehenden. Bei Gegenwart von mehr Kali und höherer Temperatur scheidet sich das Wismuth leicht metallisch aus. Vermischt man saure Auflösungen von Chlorwismuth und Zinnchlorür und setzt Kali zu, so entsteht ein schwarzer wismuthsuboxydhaltiger Niederschlag, der aber nicht frei von Zinn erhalten werden kann.

Chlorwismuth. — Für das *basische Chlorwismuth*, welches durch Wasser aus einer salzsauren Chlorwismuthlösung als weifses Pulver gefällt wird, hat A., nachdem die Fällung ausgewaschen und bei 125° getrocknet worden war, folgende Zusammensetzung gefunden :

	gefunden	At.	berechnet
Wismuth	81,44	6	80,55
Chlor	13,43	3	13,40
Sauerstoff	5,13	6	6,05

$= Bi_2\ Cl_3 + 2\ Bi_2\ O_3$.

Wird diese Verbindung einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so zerlegt sie sich in neutrales Chlorwismuth, das verflüchtigt wird, und in ein *überbasisches* Salz, das zurückbleibt und dessen Zusammensetzung durch die Formel :

$$Bi_2\ Cl_3 + 6\ Bi_2\ O_3$$

ausgedrückt wird.

Chlorwismuthnatrium : $2\ Na\ Cl + Bi_2\ Cl_3 + 2\ HO$, wird erhalten, wenn man 3 At. Chlornatrium mit 2 At. Wismuthoxyd mengt, in Salzsäure auflöst und verdampft. Sechsseitige Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung.

Chlorwismuthkalium : $2 \ KCl + Bi_2 \ Cl_3$, entsteht auf dieselbe Weise. Nimmt man auf 2 At. Chlorkalium 1 At. Wismuthoxyd, so erhält man das Salz : $3 \ KCl + Bi_2 \ Cl_3$.

Chlorwismuthammonium : $3 \ NH_4 \ Cl + Bi_2 \ Cl_3$, schiefst aus einer Auflösung, welche 6 At. Salmiak und 1 At. Chlorwismuth enthält, in tafelförmigen rhombischen Krystallen an. Das von Jaquelain untersuchte Salz ist : $2 \ NH_4 \ Cl + Bi_2 \ Cl_3$.

Jodwismuth. — Die *neutrale* Verbindung erhält man, mit salpetersaurem Wismuthoxyd verunreinigt, wenn eine, etwas verdünnte Auflösung des letzteren in eine Auflösung von Jodkalium getröpfelt wird. Völlig rein kann sie erhalten werden, wenn man eine jodwasserstoffsaure Auflösung von Jodwismuth mit Wasser verdünnt; es fällt reines neutrales Jodwismuth, $Bi_2 \ J_3$, nieder.

Das *basische Jodwismuth* ist analog dem basischen Chlorwismuth zusammengesetzt, $= Bi_2 \ J_3 + 2 \ Bi \ O_3$. Es bleibt beim Behandeln der neutralen Verbindung mit Wasser als rothes, in Wasser vollkommen unlösliches Pulver zurück. *Saures Jodwismuth* schiefst in octaedrischen Krystallen mit rhombischer Basis an, wenn eine jodwasserstoffsaure Jodwismuthauflösung über Schwefelsäure verdampft wird; von Wasser werden sie ohne Abscheidung von Jod zerlegt, von Jodkalium aber vollständig aufgelöst. Seine Formel ist : $Bi_2 \ J_3 + HJ + 8 \ HO$. Die Zersetzung mit Wasser drückt A. durch die Gleichung :

$3 (Bi_2 \ J_3 + HJ + 8 \ HO) = (Bi_2 \ J_3 + 2 \ Bi_2 \ O_3) + 9 \ HJ + 18 \ HO$ aus.

Jodwismuthkalium : $2 \ KJ + Bi_2 \ J_3 + 4 \ HO$, erhält man in dünnen rhombischen Tafeln, wenn neutrales Jodwismuth durch Jodkalium zersetzt und verdampft wird. — Wenn man eine Auflösung von Jodwismuth in Jodwasserstoff mit Jodkalium mengt und abdampft, so erhält man kleine schwarze, leichtlösliche Krystalle, die in der Wärme, unter Abgabe von Jod in einen rothen Körper, $Bi_2 \ J_3 + 4 \ KJ$, zerfallen; die schwarzen Krystalle sind wahrscheinlich : $4 \ KJ + Bi_2 \ J_3 + HJ$.

Digitized by Google

Neue Verbindungen des Zinnchlorids.

Lewy *) hat, aufser den schon bekannten, von Bolley, Jacquelain und Wittstein analysirten Doppelchlorüren, die das Zinnchorid mit den Chlorbindungen der Alkalimetalle eingeht, auch noch die mit Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlormagnesium dargestellt und ihren Wassergehalt bestimmt.

Bekanntlich erstarrt Zinnchlorid mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse; setzt man nun noch mehr Wasser zu und läfst gelinde verdampfen, so erhält man zerfliefsliche Krystalle, die nach Lewy's Angabe 5 At. Waser ($Sn\ Cl_2$, 5 HO) enthalten. Ueber Schwefelsäure verlieren sie 3 At. davon und verwandeln sich in $Sn\ Cl_2$, 2 HO.

Die oben erwähnten Doppelchlorüre haben die nachstehenden Formeln:

Zinnchlorid -	Chlorkalium	$Sn\ Cl_2$, KCl
„	Chlornatrium	$Sn\ Cl_2$, NaCl + 5 HO
„	Chlorammonium	$Sn\ Cl_2$, NH_4 Cl
„	Chlorbarium	$Sn\ Cl_2$, BaCl + 5 HO
„	Chlorstrontium	$Sn\ Cl_2$, SrCl + 5 HO
„	Chlormagnesium	$Sn\ Cl_2$, MgCl + 5 HO.

L. untersuchte ferner die von Kuhlmann **) beschriebenen Verbindungen des Zinnchlorids mit Aether und Alkohol, so wie mit Oxaläther und giebt an, dafs es auch mit Benzoëäther, Methylbenzoëäther, Essigäther, Essigsäure, Benzoësäure, Bittermandelöl, Harnstoff, Camphor und Aethal meist schön krystallisirbare, aber schwer rein zu erhaltende Verbindungen eingehe. Die bis jetzt analysirten haben nach ihm folgende Formeln:

Aethyloxydzinnchlorid 2 ($C_4\ H_5\ O$), $Sn\ Cl_2$

Oxalsaures Aethyloxydzinnchlorid $C_4\ H_5\ O$, $C_2\ O_3$ + $Sn\ Cl_2$.

*) Compt. rend T. XXI. S. 369.

**) Diese Annalen Bd. XXXIII. S. 97.

Digitized by Google

Durch Zusammenbringen von wasserfreiem Alkohol und Zinnchlorid und Erkälten unter 0° erhielt er im leeren Raum nach einigen Tagen leicht veränderliche Krystalle, die ihn bei der Analyse zu der wenig wahrscheinlichen Formel : $C_8 H_{12} O_4 Sn_2 Cl_2$ führten.

Neue Haloiddoppelsalze.

Poggiale *) untersuchte folgende Reihe von Haloiddoppelsalzen und zwei Verbindungen eines Haloidsalzes mit einem Doppelsalze.

1) *Antimonchlorür-Chlorammonium.* — Das Antimonchlorür verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Salmiak. Giefst man in die Lösung dieses letzteren Salzes Antimonchlorür, so löst sich dieses bis auf eine schwache Trübung. Durch gelindes Verdampfen erhält man rechtwinkliche Prismen, die nach der Formel : $3\ (NH_4\ Cl) + Sb\ Cl_3 + 3\ HO$ zusammengesetzt sind.

Bei weiterem Verdampfen der Mutterlauge bilden sich Würfel oder Pyramidenwürfel des schon von Jacquelain **) beschriebenen Salzes : $2\ (NH_4\ Cl) + Sb\ Cl_3 + 2\ HO$.

Beide Salze sind farblos und durchsichtig; an feuchter Luft werden sie gelb und trübe; durch viel Wasser werden sie zersetzt.

2) *Antimonchlorür-Chlorkalium* : $3\,KCl + Sb\ Cl_3$, ist zerfliefslich, blättrig krystallisirt und wird durch Wasser und höhere Temperatur zerlegt.—Das würfelförmige Salz, $2\ KCl + Sb\ Cl_3$, ist ebenfalls schon von Jacquelain beschrieben.

*) Compt. rend. T. XX. p. 1180.

**) Diese Annal. Bd. XXVIII S. 234.

Digitized by Google

3) *Antimonchlorür-Chlornatrium* : 3 NaCl + Sb Cl_3, krystallisirt in Blättern.

4) *Antimonchlorür-Chlorbarium* : 2 BaCl + Sb Cl_3 + 5 HO, entsteht nur durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Chlorbarium zum Antimonchlorür. Feine sternförmig gruppirte Nadeln. — Auch mit Chlorstrontium, -calcium und -magnesium geht das Antimonchlorür Verbindungen ein.

5) *Zinnchlorür-Chlorammonium* : 2 NH_4 Cl + Sn Cl + 3 HO, luftbeständige in Bündeln gruppirte Nadeln, die sich mit Wasser zersetzen. — Nach Apjohn existirt ein Salz mit 1 At. Wasser.

6) *Zinnchlorür-Chlorkalium* : 2 KCl + Sn Cl + 3 HO, ebenfalls Nadeln.

7) *Zinnchlorür-Chlorbarium* : BaCl + Sn Cl + 4 HO.

8) *Zinnchlorür-Chlorstrontium* : SrCl + Sn Cl + 4 HO.

9) *Chlornatrium-Chlormagnesium* : NaCl + 2 MgCl + 2 HO.

10) *Jodsilber-Jodammonium* : 2 NH_4 J + AgJ.

11) *Jodblei-Jodnatrium* : NaJ + 2 PbJ, krystallisirt in glänzenden Flittern beim Vermischen einer heifsen Lösung von Jodblei mit Jodnatrium und Stehenlassen an einem heifsen Ort.

12) *Jodzink-Jodkalium* : KJ + ZnJ. Zerfliefsliche, farblose, prismatische Krystalle. — Rammelsberg *) giebt für dieses Salz die Formel : KJ, 2 ZnJ.

Chlorblei-Jodblei : PbJ + 2 Pb Cl, erhält man durch Vermischen einer Chlorbleilösung mit Jodnatrium, oder auch durch Auflösen von Jodblei in Salmiak. Gelbe nadelförmige Krystalle. — Beim Verdampfen der Flüssigkeit von der zweiten Darstellungsweise krystallisirt ein Salz, PbJ + 2 NH_4 Cl + 2 HO, in äufserst feinen, seidenglänzenden ästigen Nadeln, die an der Luft, wie durch Wasser, unter Zersetzung gelb werden.

---

*) Diese Annal. Bd. XXVIII. S. 223.

14) *Chlorblei-essigsaures Bleioxyd :*

$$PbCl + 5\,(PbO, \overline{A}) + 15\,HO,$$

entsteht bei Behandlung von Drittel essigsaurem Bleioxyd mit Chlorblei in der Wärme, unter Zusatz von wenig Essigsäure.

15) *Jodblei-kohlensaures Bleioxyd :* $PbJ + PbO, CO_2$, durch Digestion von kohlensaurem Bleioxyd mit einer Lösung von Jodblei und Kochen der gebildeten, unlöslichen, gelben Verbindung mit Jodbleilösung, so lange dieselbe noch Jodblei abgiebt.

Quecksilberoxydulsalze und ihre Zersetzungsproducte durch Ammoniak.

J. Lefort *) hat folgende Quecksilberoxydulsalze untersucht :

1) *Kohlensaures Quecksilberoxydul.* — Man erhält es nur von constanter Zusammensetzung, wenn man verdünntes salpetersaures Quecksilberoxydul tropfenweise zu einer frisch und kalt bereiteten Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron setzt. Der Niederschlag ist gelblichweifs und läfst sich nur mit kohlensäurehaltigem Wasser auswaschen. Das über Vitriolöl getrocknete Salz ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, das am Lichte sich bald schwärzt und bei 130° in weggehende Kohlensäure und zurückbleibendes Oxyd und Metall zerfällt; auch durch heifses Wasser wird es sogleich zerlegt. Lefort giebt dafür die Formel : $Hg_2\,O, CO_2$, dieselbe, die schon Setterberg aufstellte, der auch das Salz in fast gleicher Weise darstellte.

2) *Salpetrigsaures Quecksilberoxydul :* $Hg_2\,O, NO_3$. — Dieses Salz bildet sich, nach L., unter folgenden Umständen :

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 3 Ser. T. VIII. p. 5.

Digitized by Google

1) Wenn man in einem Kolben gleiche Aequivalente Salpetersäure (mit 4 At. Wasser) und Quecksilber erwärmt; beim Verdampfen der Lösung erhält man ein gelbes, krystallinisches Salz, das reines salpetrigsaures Quecksilberoxydul ist. — 2) Eine fast syrupdicke Lösung von nicht krystallisirbarem, zweifach salpetersaurem Quecksilber (binitrate de mercure), die man mit 3 bis 4 Vol. Wasser verdünnt und mit metallischem Quecksilber zusammenbringt, setzt reichliche Krystalle von salpetrigsaurem Salz ab, die bisweilen mit salpetersaurem Oxydul gemengt sind. — 3) Die salpetersauren Verbindungen des Quecksilberoxyduls werden beim Erhitzen in einem Metallbade gelb, unter Entwickelung von Wasser und rothen Dämpfen. Behandelt man den Rückstand mit Wasser, das schwach mit Salpetersäure angesäuert ist, so dafs sich das gleichzeitig entstandene basische Oxydsalz auflöst, so erhält man ebenfalls salpetrigsaures Quecksilberoxydul.

Es ist wenig löslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure und zersetzt sich erst bei + 280—290°. — Man erkennt die Gegenwart von salpetriger Säure in diesem Salz, indem man es mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure zersetzt, filtrirt und das mit salpetriger Säure beladene Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wo ein reichlicher Schwefelniederschlag entsteht. Bei einem in gleicher Weise behandelten salpetersauren Salz findet keine Schwefelabscheidung statt. L. hält defshalb das von Kane untersuchte basisch salpetersaure Oxydul für ein salpetrigsaures Salz.

3) *Oxalsaures Quecksilberoxydul* : $Hg_2 O, C_2 O_3$.—Durch Vermischen von Oxalsäure oder zweifach oxalsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Weifser, in Wasser völlig unlöslicher Niederschlag, der bei 100°, nicht aber über Schwefelsäure seinen geringen Wassergehalt verliert und sich bei langsamem Erhitzen auf 110 — 120°, ohne Verpuffung, rasch erhitzt, mit ziemlich heftiger Explosion zerlegt.

4) *Jodsaures Quecksilberoxydul* : $Hg_2 O, JO_5$. — Man erhält es sehr rein durch Eingiefsen von salpetersaurem Quecksilberoxydul in aufgelöste Jodsäure oder jodsaures Natron, als weifses, in Wasser unlösliches Pulver. Es ist wasserfrei, zersetzt sich gegen + 250° in Quecksilberjodid, Quecksilberoxyd und Sauerstoff; von kochendem Wasser wird es nicht verändert; Salpetersäure verwandelt es in Oxydsalz, Salzsäure in Chlorjod, Quecksilberchlorid und Chlor.

5) *Essigsaures Quecksilberoxydul* : $Hg_2 O, C_4 H_3 O_3$. — Mit Essigsäure und salpetersaurem Oxydul erhalten bildet es schöne perlmutterglänzende Schuppen. Die Anwendung von essigsaurem Quecksilberoxyd und metallischem Quecksilber bietet nach L. keinen Vortheil, da ein langes Kochen zur Umwandlung des Oxydsalzes erforderlich ist.

6) *Salpetersaure Quecksilberoxydulsalze.* — L. beschreibt folgende :

a. saures, zweiatomiges Salz $2 NO_5, 2 Hg_2 O, 5\frac{1}{2} HO$

b. dasselbe Salz entwässert $2 NO_5, 2 Hg_2 O, HO$

c. intermediäres Salz $2 NO_5, 3 Hg_2 O 2\frac{1}{2} HO$

d. neutrales, zweiatomiges Salz $NO_5, 2 Hg_2 O, 2 HO$.

Mit sehr concentrirter Salpetersäure erhält man immer ein Gemenge von Oxyd- und Oxydul-, von salpetersaurem und salpetrigsaurem Salz, selbst wenn Quecksilber im Ueberschufs vorhanden ist. Man kann zwar das Oxydsalz durch Verdünnen der Lösung und längeres Kochen mit Metall in Oxydulsalz zurückführen, allein diefs findet nur nach sehr langem Kochen statt. In der Kälte, bei Anwendung von Salpetersäure mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, die man mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser verdünnt hat, oder in der Wärme mit Säure, die mit 3 Vol. Wasser verdünnt ist, erhält man immer Oxydulsalz, bei Ueberschufs an Metall; es entsteht selbst von Anfang an nur Oxydul.

Das *saure, zweiatomige, salpetersaure Quecksilberoxydul* : $NO_5, 2 Hg_2 O, HO + NO_5, 4\frac{1}{2} HO$, erhält man durch Auflö-

Digitized by Google

sung aller folgenden salpetersauren Oxydulsalze in reiner verdünnter Salpetersäure. Es entsteht ebenfalls beim Behandeln von überschüssigem Quecksilber mit Salpetersäure mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, die mit 1—2 Vol. Wasser verdünnt ist, in der Kälte, oder durch Einkochen derselben, mit 10 Vol. Wasser verdünnten Säure über Quecksilber auf die Hälfte. Das Salz krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, die in Wasser bis auf einen geringen Rückstand löslich sind. An der Luft, so wie über Schwefelsäure verliert es $4\frac{1}{2}$ At. Wasser; es schmilzt bei + 70°.

Das *intermediäre Salz* :

$NO_5, 2\ Hg_2\ O, NO_5, HO + 2\ (NO_5, HO, 2\ Hg_2\ O, HO)$,

entsteht bei 5—6stündigem Kochen von 1 Th. Salpetersäure mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, 5 Th. Wasser und überschüssigem Quecksilber, unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Es sind durchsichtige, rhomboidische Prismen, die sich an der Luft nicht verändern. Wenn das Kochen nicht lange genug fortgesetzt wird, so scheiden sich neben dem intermediären Salz auch Krystalle des zweiatomigen sauren Salzes aus.

Das *neutrale zweiatomige Salz* : $NO_5, HO, 2\ Hg_2\ O, HO$, bildet sich, wenn verdünnte Salpetersäure längere Zeit mit überschüssigem Quecksilber auf 40—80° erwärmt wird; es entsteht ferner, wenn man eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul mischt, bis ein Niederschlag entsteht, wo sich aus der davon getrennten Flüssigkeit Krystalle dieses Salzes abscheiden. Oder man verdampft das Product der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber zur Trockne und behandelt den Rückstand mit siedendem Wasser. Beim Erkalten schiefsen Krystalle desselben Salzes an.

Es sind schiefe, bisweilen sehr grofse, an der Luft wenig veränderliche Prismen.

Das intermediäre und das zweiatomige neutrale Salz werden durch kaltes und durch heifses Wasser zersetzt; diefs findet

Digitized by Google

bei dem sauren zweiatomigen Salz nur in geringerem Grad statt.

Zersetzung von Quecksilberoxydulsalzen durch Alkalien und Ammoniak. — Das Ammoniak zersetzt, nach L., die Quecksilberoxydulsalze im Wesentlichen nicht anders als Kali oder Natron, nur Quecksilberchlorür liefert nach ihm mit Ammoniak ein Product von constanter Zusammensetzung, die er von der Unlöslichkeit des weifsen Präcipitats ableitet, alle übrigen Quecksilberoxydulsalze liefern mit Kali, Natron, concentrirtem oder verdünntem Ammoniak Producte, die stets Goldblech amalgamiren und demnach als Gemenge von Oxyd und Metall zu betrachten sind; bei Anwendung von Ammoniak sind noch die dem Ammoniak eigenthümlichen Zersetzungsproducte der Oxydsalze beigemengt.

Bei allen anderen Oxydulsalzen, aufser Quecksilberchlorür, steigt der Quecksilbergehalt des Products mit der Löslichkeit der ammoniakalischen Oxydverbindung in Wasser oder in Ammoniak. So erhält man flüssiges Quecksilber als Rückstand, wenn sehr concentrirtes Ammoniak auf den Niederschlag aus schwefelsaurem Oxydul einwirkt. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man Gemenge von sehr wechselnder Zusammensetzung, je nach der Modification der Bereitung; der Temperatur und Quantität des Waschwassers ist ebenfalls von Einflufs, wie diefs die nachstehenden Zahlen der Analyse des Mercur. solubil. Hahnemanni darthun:

	bereitet bei 0° u. 8mal gewaschen	bereit. bei 0° u. 16mal gewaschen	bereit. bei 25° u. 8mal gewaschen	bereit. bei 25° u. 16mal gewaschen
Quecksilber in 100 Th.	83,42	89,47	84,94	91,11.

Doppelsalze von Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.

Th. Brooks*) hat einige Doppelsalze von Quecksilberoxydul mit Quecksilberoxyd näher untersucht, von denen bis jetzt nur das salpetersaure Salz bekannt war.

1. *Salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd.* — Beim Aufbewahren von krystallisirtem salpetersaurem Quecksilberoxydul unter der Flüssigkeit, in der es sich gebildet hat, wird das weifse Salz bekanntlich nach und nach gelb, sofern das durch Sauerstoffaufnahme entstehende Oxyd mit dem unzersetzten Oxydulsalz zu einem basischen Doppelsalz zusammentritt.

H. Rose hat schon vor einiger Zeit nachgewiesen **), dafs das nämliche gelbe Salz, unter Abscheidung von Quecksilber, durch Kochen des basischen, wie des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Wasser entsteht.

Nach Wittstock erhält man das gelbe Doppelsalz immer von gleicher Zusammensetzung, wenn man 1 Thl. Quecksilber mit 1½ Thl. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht im Sieden erhält, bis das Quecksilber völlig gelöst ist. Während man die Lösung einige Zeit dem Siedpunkt nahe erhält, setzt sich das gelbe Salz ab, das durch Abgiefsen der Mutterlauge und Pressen zwischen Papier rein erhalten wird.

Das Salz ist wasserfrei und zersetzt sich erst bei etwa 260° unter Entwickelung von salpetriger Säure. Durch kaltes Wasser wird es nicht verändert, in kochendem zerlegt es sich bei Luftzutritt in aufgelöst bleibendes Quecksilberoxydulsalz und in sich abscheidendes Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber. Bei

---

*) Poggend. Annal. Bd. LXVI S. 63.

**) Diese Annal. Bd. XXXIX S. 107.

Luftabschlufs anhaltend gekocht, löst sich vorzugsweise nur salpetersaures Quecksilberoxyd, das rückständige Salz ist nicht schwarz, sondern enthält Oxyd und Oxydul, mit Salpetersäure verbunden. Die Analyse gab :

	gefunden	berechnet $2 Hg_2 O, NO_5 + 4 HgO, NO_5$.
Quecksilberoxydul	43,55	43,57
Quecksilberoxyd	44,76	45,22
Salpetersäure	11,23	11,21.

2. *Schwefelsaures Quecksilberoxyduloxyd.* — Man erhält diese Verbindung, wenn man das vorhergehende gelbe salpetersaure Salz mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron schwach erhitzt. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und kann damit vollkommen ausgewaschen werden. Salzsäure zerlegt dieses Salz schon in der Kälte, unter Abscheidung von Quecksilberchlorür. Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel :

$$2 Hg_2 O, SO_3 + 4 HgO, SO_3.$$

Brooks erhielt nämlich :

	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.	berechnet
Quecksilberoxydul	44,45	44,21	44,50	44,88
Quecksilberoxyd	46,84	46,84	46,26	46,58
Schwefelsäure	8,56	8,60	—	8,54.

B. bestätigt durch einige Versuche die Angabe von H. **Rose**, dafs bei der Zersetzung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd durch Wasser nicht ein saures schwefelsaures Salz, neben dem sogenannten Turpethum minerale entstehe, sondern dafs die Flüssigkeit neutrales Salz und freie Schwefelsäure enthalte.

3. *Phosphorsaures Quecksilberoxyduloxyd.* — Digerirt man das gepulverte salpetersaure Doppelsalz mit einer concentrirten Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, so

erhält man ein dunkelgelbes, phosphorsaures Doppelsalz, dessen Zusammensetzung bei verschiedenen Bereitungen verschieden ausfiel. Die Verbindung enthält Wasser, welches erst bei ihrer vollständigen Zersetzung in der Hitze entweicht.

Ein braunrothes, oxalsaures Doppelsalz entsteht bei Digestion des salpetersaurem mit neutralem oxalsaurem Kali bei 30 — 50°. Es zersetzt sich sehr leicht.

Verhalten von Goldchlorid zu unterchwefligsaurem Natron.

In einer früheren Arbeit zeigten Fordos und Gélis, dafs beim Vermischen von Eisenchlorid mit unterschwefligsaurem Natron Eisenchlorür entsteht, neben einem Natronsalz, dessen von ihnen acide hyposulfurique bisulfuré genannte Säure die Formel : $S_4\ O_5$ hat.

$Fe_2\ Cl_3 + 2\ (S_2\ O_2,\ NaO) = S_4\ O_5,\ NaO + ClNa + 2\ FeCl.$

Dieselbe Säure bildet sich auch bei Einwirkung von Kupferoxydsalzen auf unterschwefligsaures Natron.

Die vorliegende Untersuchung beider Chemiker *) beschäftigt sich mit dem Verhalten des Goldchlorids zum unterschwefligsauren Natron; die farblose Mischung beider Salze (nach Fizeau in dem Verhältnifs von 1 Thl. Goldchlorid und 500 Thl. Wasser, 3 Thl. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron in ebenfalls 500 Thl. Wasser gelöst) dient bekanntlich zur Fixirung der Daguerre'schen Bilder.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XIII p. 394.

Löst man, nach F. und G., beide Salze in sehr wenig Wasser und versetzt die farblose Mischung mit Alkohol, so entsteht ein aus mehreren Salzen gebildeter Niederschlag, der durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol, bis sein Goldgehalt constant wird, rein erhalten wird. Es stellt dann ein farbloses, in Nadeln krystallisirtes Salz dar, das in starkem Alkohol unlöslich, in Wasser sehr leicht löslich ist und süfs schmeckt. Beim Erhitzen in einer Röhre liefert das Salz zuerst Wasser, dann Schwefel und schweflige Säure; sein Wassergehalt läfst sich nicht bei 100° austreiben; bei 150 — 160° verliert es dagegen 6,4 — 7,0 pC. ohne Zersetzung; an der Luft nimmt es dieses Wasser schon in 24 Stunden wieder auf. Bei raschem Erhitzen zersetzt es sich; es bleibt metallisches Gold und schwefelsaures Natron; es ist chlorfrei. Mit Salpetersäure zersetzt es sich rasch, unter Bildung von Schwefelsäure; Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle fällen die Auflösung braungelb.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

	berechnet	At.	gefunden
Gold	37,56	1	37,35
Schwefel	24,31	8	24,33
Natron	17,72	3	17,85.

Die Formel des Salzes ist demnach :

$$S_2\ O_2,\ AuO + 3\ (S_2\ O_2,\ NaO) + 4\ HO.$$

Bringt man, nach F. und G., unterschwefligsaure Salze mit Jod zusammen, so entsteht die Säure : $S_4\ O_5$, indem für jedes Aequivalent des angewendeten unterschwefligsauren Salzes ½ Aeq. Jod aufgenommen wird.

Versetzt man eine Lösung des obigen Salzes mit einer alkoholischen Auflösung von Jod, so verschwindet das letztere rasch; hält man mit dem Jodzusatz ein, sowie die Flüssigkeit sich zu färben beginnt, so entspricht die Menge des verbrauchten

Jods genau dem zur Umwandlung des im Salze enthaltenen Schwefels in die Säure : $S_4\ O_5$ erforderlichen Gewicht. Die Flüssigkeit enthält dann in der That das Natronsalz der Säure : $S_4\ O_5$.

In einer concentrirten Lösung des Salzes entsteht mit Jodtinctur kein Niederschlag; verdünnt man aber, nach der Sättigung, mit viel Wasser, so fällt sogleich rein gelbes Goldjodür nieder, welches aber in metallisches Gold und Goldjodid zerfällt, in Folge der Einwirkung des in der Flüssigkeit gelösten Jodmetalls. Die Fällung von Goldjodür, ohne freies Jod, zeigt, dafs in dem Salze Goldoxydul enthalten ist. Die Einwirkung des Jods auf das Goldsalz ist demnach :

$$J_2 + S_2\,O_2,\ AuO + 3\,(S_2\,O_2,\ NaO) = AuJ + NaJ + 2\,(S_4\,O_5,\ NaO).$$

Schwefelsaures Eisenoxydul, Zinnchlorür und Oxalsäure zeigen in diesem Salze die Gegenwart des Goldes nicht an; Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und Pflanzensäuren erzeugen in den Lösungen des Salzes weder eine Ausscheidung von Schwefel, noch von schwefliger Säure; nur Salpetersäure zersetzt das Salz in der Kälte. Chlorbarium erzeugt in der Lösung eine in Wasser etwas lösliche Verbindung, die vermittelst Alkohol vollkommen als gallertartiger Niederschlag abgeschieden wird, welchen F. und G. für ein correspondirendes Salz halten, in welchem das Natron durch Baryt ersetzt ist Durch Schwefelsäure läfst sich aus diesem Salze eine goldoxydulhaltige Säure abscheiden, die unkrystallisirbar, sehr sauer und bei gewöhnlicher Temperatur wenig zersetzbar ist.

Die Flüssigkeit, aus der durch Alkohol das obige Natronsalz ausgefällt wurde, liefert beim Verdampfen, nach F. und G., Krystalle von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron, unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure. Sie enthält das daraus schwer zu isolirende Natronsalz der Säure . $S_4\ O_5$.

Digitized by Google

Die Einwirkung des Goldchlorids auf das unterschwefligsaure Natron, läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$8\ (S_2\ O_2,\ NaO) + Au\ Cl_3 + 4\ HO = 2\ (S_4\ O_5,\ NaO)$$
$$+ S_2\ O_2,\ AuO,\ 3\ (S_2\ O_2,\ NaO),\ 4\ HO + 3\ Na\ Cl.$$

F. und G. schlagen eine Auflösung von 1 — 1½ Thl. des neuen Salzes in 1000 Thl. Wasser zur Fixirung der Daguerre'schen Bilder vor, da die anderen Bestandtheile bei dieser Verwendung unwirksam oder selbst schädlich seyen.

Durch weiter fortschreitende Einwirkung von Goldchlorid auf unterschwefligsaures Natron entstehen noch andere Producte, unter anderen ein brauner, in Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher Körper, der reicher an Gold zu seyn scheint, als das obige Salz, und der bei Ueberschufs an Goldchlorid in Schwefelsäure und in metallisches Gold zerfällt.

Digitized by Google

Ausgegeben den 25. April 1846.

Digitized by Google

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LVI. Bandes drittes Heft.

Ruthenium, ein neues Metall der Platinerze.

Osann *) beschrieb im Jahr 1828 seine Versuche mit dem Rückstand sibirischer Platinerze nach der Behandlung mit Königswasser und glaubte dabei zwei Metalle gefunden zu haben, von denen er das eine Pluran, das andere Ruthen nannte. Diese von keinem entschiedenen Erfolg begleitete Untersuchung ist von Claus **) wieder aufgenommen worden, und es gelang ihm, ein neues Metall in den Platinrückständen aufzufinden, welches er mit obigem Namen belegt, weil es in geringer Menge in dem von Osann erwähnten weifsen, Ruthenoxyd genannten Körper vorkommt, der aber nach Cl. gröfstentheils aus Kieselerde, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonerde besteht.

Cl. behandelte die Platinrückstände zur Gewinnung des neuen Metalls in folgender Weise :

15 Pfund Platinrückstand wurden mit Salpeter (immer je 1 Pfund des ersteren mit 2 Pfund des letzteren) in hessischen Tiegeln zwei Stunden in starkem Schmelzen erhalten und die erkaltete und gepulverte Masse mit Wasser ausgelaugt. Die braunrothe Lösung enthält (der Menge nach in folgender Reihe)

---

*) Poggend. Annal. Bd. XIV S. 329.

**) Poggend. Annal. Bd. LXIV S. 192 — 624. Bd. LXV S. 200 und Berzelius's Jahresber. XXV S. 205.

chromsaures, osmiumsaures, kieselsaures, iridiumsaures, rutheniumsaures und titansaures Kali, ferner salpetrigsaures und freies Alkali.

Der gröſste Theil des neuen Metalls bleibt jedoch in dem Rückstand, nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser. Dieser Rückstand wurde in einer Retorte mit seinem halben Gewicht Königswasser und etwas Wasser bis fast zur Trockne destillirt, wobei Osmiumsäure in die Vorlage überging. Der Retorteninhalt wurde mit Wasser ausgezogen und das gelöste abfiltrirt. Das Ungelöste (c) betrug 11½ Pfund.

Aus dem Filtrat fällte kohlensaures Kali ein Gemenge von Eisenoxyd und Ruthenoxyd; Zink schlug aus der salzsauren Lösung des letzteren etwas Ruthenium nieder, ein anderer Theil blieb mit Eisen- und Zinkoxyd in Lösung. Die braune alkalische Lösung, aus der die beiden Oxyde gefällt waren, wurde beim Stehen in hölzernen Gefäſsen fast farblos. Concentrirte Pottaschelösung verursachte nun darin einen weiſsen, sich bräunenden, beim Trocknen aber wieder weiſs werdenden Niederschlag. Salzsäure zog daraus ein Metalloxyd mit grünlicher Farbe aus, während titansäurehaltige Kieselerde, Thonerde ungelöst blieb. Die salzsaure Lösung wurde beim Kochen mit Salpetersäure pomeranzengelb, mit Schwefelwasserstoff blau.

Die obige alkalische Lösung wurde in einem eisernen Gefäſs verdampft, wo sich viel blaues Iridiumoxyd abschied. Letzteres wurde in Königswasser gelöst, aus der concentrirten Lösung das Iridium mittelst Chlorkalium ausgefällt, die Mutterlauge zur Trockne verdampft und mit Wasserstoff reducirt. Das so erhaltene Metallpulver enthielt Iridiumruthenium nebst wenig Rhodium.

Sowohl dieses Metallpulver, als auch ein Theil des in Königswasser unlöslichen schwarzen Pulvers (c), das noch viel Iridium, Chromeisenstein, Silicate, Ruthenium und Rhodium enthielt, wurde nun nochmals mit gleichen Theilen Salpeter zwei Stunden lang

Digitized by Google

weifsgeglüht, die erkaltete Masse mit destillirtem Wasser ausgezogen und die pomeranzengelbe Lösung mit sehr wenig Salpetersäure versetzt, wodurch ein voluminöser, sammtschwarzer Niederschlag von unreinem, kieselerdehaltigem Ruthenoxydkali entstand. Die concentrirte salzsaure, durch vorsichtiges Verdampfen und Wiederaufnehmen in Wasser von Kieselerde befreite Lösung dieses Körpers läfst beim Vermischen mit Chlorkalium, Kaliumruthenchlorid fallen, von dem man durch Verdampfen noch mehr erhält. Dieses Salz ist das Material, aus dem man sich das Metall und seine noch wenig untersuchten Verbindungen darstellen kann.

Zur Gewinnung des Metalls wurde dieses Doppelsalz mit Wasserstoff reducirt; das Metall blieb, nach dem Ausziehen des Chlorkaliums mit Wasser als dunkelgraues (wenn es aus dem Oxyd reducirt wurde, als weifsgraues, metallglänzendes) Pulver zurück. Es ist bedeutend leichter als Iridium; es verwandelt sich beim Glühen an der Luft in ein blauschwarzes Oxyd, das in der Weifsglühhitze nicht reducirt wird. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali wird es nicht gelöst. Schmilzt man es jedoch mit Salpeter, so erhält man eine schwarzgrüne Masse, die sich in Wasser mit pomeranzengelber Farbe als ruthensaures Kali löst, aus welchem Säuren schwarzes Ruthenoxyd fällen. Aetzkali löst das Metall beim Glühen ebenso leicht auf, als Salpeter. Beim Kochen mit Königswasser wird es zwar angegriffen, so dafs die Flüssigkeit eine braune Farbe bekommt, aber der gröfste Theil bleibt unaufgelöst; eine lösliche Verbindung von Ruthenchlorid mit Chlorkalium ($Ru_2 Cl_3 + 2 KCl$) erhält man durch Erhitzen des mit Chlorkalium gemengten Metalls in einem Strom von Chlorgas.

Das Ruthenoxyd : $Ru_2 O_3$, entsteht durch Fällung einer Chlorverbindung mit Alkali, oder Schmelzen des Metalls mit Salpeter im Silbertiegel und Versetzen der gelben wässerigen Lösung mit

Digitized by Google

Salpetersäure. Es ist schwarz, voluminös, immer kalihaltig und in Salzsäure löslich. An offener Luft geglüht, nimmt das Metall Sauerstoff auf und geht in das ebenfalls schwarze Oxyd: RuO, $Ru_2\ O_3$ über.

Das *Schwefelruthen*: $Ru_2\ S_3$, erhält man durch Fällung des Chlorids mit Schwefelwasserstoff. Es ist braungelb und zeichnet sich, nach den Versuchen von Berzelius, vor den Schwefelverbindungen der übrigen Platinmetalle dadurch aus, dafs es sich sehr rasch in einer Salpetersäure von 1,22 specifischem Gewicht unter Stickoxydentwickelung auflöst zu schwefelsaurem Ruthenoxyd, ohne Schwefelabscheidung. Bei Luftzutritt schwach geglüht, verwandelt es sich in gelbes schwefelsaures, basisches Salz. — Das Ruthenium wird nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt; das Filtrat hat immer, auch bei Schwefelwasserstoffüberschufs, eine schön lasurblaue Farbe, von Ruthenchlorür herrührend, welches durch Schwefelwasserstoff sehr schwer zersetzt wird.

Bringt man in das pomeranzengelbe Chlorid metallisches Zink, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit ebenfalls lasurblau; später entfärbt sie sich unter theilweiser Fällung des Rutheniums als Metall. *Alkalien* und *Borax* fällen aus dem Chlorid schwarzes, alkalihaltiges Oxyd. *Blutlaugensalz* verändert die Lösung anfangs nicht, später tritt Entfärbung und zuletzt eine chromgrüne Farbe ein. *Cyanquecksilber* bewirkt einen schwarzblauen Niederschlag und blaue Färbung der Lösung. Eins der besten Reagentien für dieses Metall und das Iridium zugleich, ist salpetersaures Silberoxyd. Es fällt nämlich die Lösung des Ruthenchlorids mit schwarzer Farbe, als ein Gemenge von Chlorsilber und Ruthenoxyd. Der Niederschlag löst sich nach 24 Stunden zum Theil auf, indem das Oxyd (wahrscheinlich unter Sauerstoffverlust) sich in der freien Salpetersäure mit kirschrother Farbe auflöst. Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus dieser

Lösung schwarzes Ruthenoxyd, während das Chlorsilber sich löst.

Aehnlich verhält sich das Iridiumchlorid. Es entsteht damit durch salpetersaures Silberoxyd ein indigblauer Niederschlag, ein Gemenge von Iridiumoxyd und Chlorsilber, das schon nach zwei Stunden farblos wird. Bringt man nun Ammoniak hinzu, so löst sich das Chlorsilber und das Iridiumoxyd bleibt als eine gelblichweifse Verbindung zurück. Diese Reaction ist, nach Cl., so empfindlich, dafs dadurch die geringste Spur von Iridium in gemengten Lösungen nachgewiesen werden kann.

Die Chlorverbindungen des Rutheniums zeigen die Farben des Regenbogens, grün, blau, violett, purpurroth, kirschroth und pomeranzengelb. Das letztere Chlorid ist wahrscheinlich das höchste, Ru_2 Cl_3, und beständigste. Das schon oben erwähnte, Doppelchlorid mit Chlorkalium, ist ein braunes, in's Violette spielendes krystallinisches Pulver. Die neutrale Verbindung zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen der wässerigen Lösung; sie wird schwarz, undurchsichtig, indem sich ein voluminöser Niederschlag absetzt. Freie Säure verhindert diese Zersetzung. In diesem zersetzten Zustand hat das Salz eine ungemein tingirende Kraft, in Folge der grofsen Zertheilung des schwarzen Niederschlags, der sich zum Theil schwebend in der Flüssigkeit erhält und diese färbt. Löst man 0,001 Grm. Salz in 4 Grm. Wasser und erhitzt die schwach gelbe Lösung, so wird sie schwarz wie Tinte und kann nun noch mit 30 Grm. Wasser vermischt werden, ohne bedeutend an Intensität abzunehmen.

Das Salz ist unlöslich in Weingeist und schmeckt rein zusammenziehend, nicht metallisch bitter, wie das Iridiumchlorid. Gepulvert ist es gelbbraun.

Digitized by Google

d) Organische Verbindungen.

Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Zucker.

Wenn man, nach Barreswil *), concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und Zucker mit einander vermischt, so erhält man nach ein bis zwei Tagen einen weifsen, sehr schwach bläulichen Niederschlag, der aus 1 Aeq. wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd, 1 Aeq. Zucker und 4 Aeq. Wasser besteht. Der Zucker scheint in dieser Verbindung 1 Aeq. Wasser des Kupfervitriols zu vertreten. Durch Fällen der Verbindung mit Barytwasser und Entfernen des Barytüberschusses läfst sich der Zucker leicht wieder in Krystallen daraus darstellen. Erwärmt man die wässerige Lösung der Verbindung, so setzt sich zuerst Kupferoxydul, dann metallisches Kupfer ab. Durch Trocknen bei 140° verliert sie nach und nach ihren ganzen Wassergehalt; es bleibt zuletzt wasserfreies, schwefelsaures Kupferoxyd und eine kohlige Substanz. Bei raschem Erhitzen bläht sie sich auf, fängt Feuer und es bleibt Kupferoxydul und metallisches Kupfer.

Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen.

Werther **) hat eine Reihe von Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen genau beschrieben, die bis jetzt unbekannt waren. Er hat ferner die Krystallform des Harnstoffs selbst,

*) Journ. de Pharm. 3. sér. T. VII p. 29.

**) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXV S. 51.

Digitized by Google

so wie er aus den letzten Mutterlaugen der alkoholischen Lösung mit etwas gelblicher Farbe anschiefst, genau bestimmt. Der Harnstoff bildet so quadratische Prismen mit Octaëdern, bei denen an der einen Seite die Octaëderflächen das Prisma begrenzen, während an der andern Seite, aufser der Octaëderfläche, noch die gerade Endfläche auftritt.

Die untersuchten Verbindungen sind folgende :

1. *Salpetersaurer Silberoxydharnstoff.* — Vermischt man concentrirte wässerige Lösungen von gleichen Atomen Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd, kalt oder bis zu 50° erwärmt, so fällt sogleich eine in grofsen glänzenden rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche krystallisirte Verbindung heraus; die Lösung geht, so lange nicht über 50° erwärmt wird, bis zum letzten Tropfen in diese Verbindung über. Die Krystalle sind in kaltem und heifsem Wasser oder Alkohol bei hinreichender Verdünnung ohne Zersetzung löslich; bei anhaltendem Kochen wird jedoch auch eine verdünnte Lösung, unter Abscheidung prismatischer Krystalle von cyansaurem Silberoxyd, unvollständig zerlegt. Erhitzt man die trocknen Krystalle langsam in einer Glasröhre, so schmelzen sie ohne Entwickelung von Wasserdämpfen, es bilden sich später ammoniakalische, dann saure rothe Dämpfe; bei rascher Erhitzung tritt Verpuffung ein, indem metallisches Silber bleibt. Ueberschüssige Salpetersäure fällt aus der concentrirten Lösung sogleich salpetersauren Harnstoff; Oxalsäure schlägt auch aus sehr verdünnten Lösungen nur oxalsaures Silberoxyd nieder. Die Analyse der Verbindung gab folgende Resultate :

	gefunden			berechnet nach der Formel :
	I.	II.	III.	$AgO, NO_5 + C_2N_2H_4O_2$
Silberoxyd	49,4	50,01	49,46	50,42
Salpetersäure	—	—	50,45	23,48
Harnstoff	—	—		26,10
			99,91	100,00.

Vermischt man eine wässerige Lösung von 3 oder 4 At. salpetersaurem Silberoxyd und 1 At. Harnstoff, so erhält man beim Verdampfen unter der Luftpumpe zuerst Krystalle der ebenbeschriebenen Verbindung, alsdann grofse rhombische Prismen mit gerader Endfläche, die nach der Formel :

$$2\,(AgO,\,NO_5) + C_2\,N_2\,H_4\,O_2$$

zusammengesetzt sind. — W. erhielt bei ihrer Analyse 83,00 bis 83,67 pC. salpetersaures Silberoxyd; die Rechnung verlangt 84,9 pC.

2. *Salpetersaurer Kalkharnstoff* : $CaO, NO_5 + 3\,C_2\,N_2\,H_4\,O_2$. Diese Verbindung scheidet sich aus einer wässerigen oder besser alkoholischen Lösung bei langsamer Verdunstung über Schwefelsäure in glasglänzenden, zerfliefslichen Krystallen von unbestimmbarer Form aus. Beim raschen Erhitzen explodiren sie heftig, unter Rücklassung von kohlensaurem Kalk. Die Analyse lieferte 10,65 — 10,4 pC. Kalk, die Rechnung nach obiger Formel verlangt 10,9 pC.

3. *Salpetersaurer Magnesiaharnstoff* :

$$MgO,\,NO_5 + 2\,C_2\,N_2\,H_4\,O_2$$

bildet sich beim Verdampfen einer Lösung von salpetersaurer Magnesia und Harnstoff in absolutem Alkohol unter der Luftpumpe in grofsen glänzenden rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche. Zerfliefslich, schon bei 85° schmelzbar; die wässerige und alkoholische Lösung läfst sich ohne Zersetzung längere Zeit im Sieden erhalten. Die Analyse gab 10,59 — 10,24 Magnesia, die Rechnung verlangt 10,6 pC.

4. *Salpetersaurer Natronharnstoff* :

$$NaO,\,NO_5 + C_2\,N_2\,H_4\,O_2 + 2\,HO.$$

Vermischt man heifse concentrirte wässerige Lösungen von salpetersaurem Natron und Harnstoff zu gleichen Atomen, so scheiden sich beim Erkalten prismatische, schon bei 35° theilweis schmelzbare, bei 140° sich zersetzende Krystalle der Ver-

Digitized by Google

bindung aus, die in höherer Temperatur wie das Kalksalz explodirt. Die Analyse gab :

	gefunden					berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Natron	17,67	18,90	18,00	19,06	—	19,13
Wasser	11,0	10,08	—	10,9	9,7	11,01.

Salpetersaures Kali, -Baryt und -Strontian krystallisiren, mit Harnstoff zusammengebracht, für sich aus der Lösung; salpetersaures Quecksilberoxydul reducirt sich in heifser Lösung dabei theilweise zu Metall.

5. *Chlornatriumharnstoff :* $NaCl + C_2N_2H_4O_2 + 2HO$. — Diese schon von Dumas beobachtete Verbindung entsteht beim Verdampfen einer kalt gesättigten Lösung von gleichen Atomen beider Körper in etwas zerfliefslichen, glänzenden rhombischen Prismen mit scharfer Endfläche. Sie schmelzen bei 60 — 70° unter Wasserverlust; in Wasser lösen sie sich leicht, von absolutem Alkohol werden sie theilweise zersetzt; eine concentrirte wässerige Lösung der Krystalle läfst sich jedoch mit dem zehn- bis zwölffachen Volum absoluten Alkohols mischen, ohne dafs eine Fällung entsteht; auch überschüssige Salpetersäure bewirkt dann keinen Niederschlag. Durch Schmelzen wird die Verbindung nicht zerlegt. Die Analyse gab :

	I.	II.	III.	berechnet
Chlornatrium	42,24	42,6	43,0	42,8
Wasser	—	—	12,55	12,57.

6. *Quecksilberchloridharnstoff* : $2HgCl + C_2N_2H_4O_2$ bildet sich beim Erkalten der kochendheifsen Lösungen des Quecksilberchlorids und Harnstoffs in absolutem Alkohol in plattgedrückten, schwach perlmutterglänzenden Krystallen mit krummen Flächen. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in absolutem Alkohol; beide Lösungen zersetzen sich beim Verdampfen. Bei 128° werden die Krystalle vollkommen flüssig, bei 130° erstarren sie wieder breiartig. Alkohol zieht nun

Sublimat und wenig Salmiak aus. Kocht man den weifsen Rückstand mit Wasser, so verwandelt er sich in ein gelbes Pulver, indem etwas Salmiak und Sublimat vom Wasser aufgenommen werden. Das trockne gelbe Pulver liefert beim Erhitzen ohne Schmelzung ammoniakalische Dämpfe, ein weifses Sublimat (Calomel) und metallisches Quecksilber. Der weifse Rückstand verhält sich demnach wie Quecksilberchloridamid. Die Analyse der Krystalle gab :

	gefunden	berechnet
Quecksilber	60,38	60,73
Chlor	20,94	21,24.

Mit Chlorkalium, Salmiak und Chlorbarium gelang es nicht, den Harnstoff zu verbinden.

Neue Bildungsweise des Urethans.

Ueberläfst man nach Cahours*) mit seinem gleichen Volum Ammoniak gemengtes kohlensaures Aethyloxyd in einer verschlossenen Flasche sich selbst, bis der Aether verschwunden ist und verdampft nun im luftleeren Raum, so erhält man als Rückstand krystallisirtes Urethan. Seine Bildung geht in der Art vor sich, dafs 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks sich mit 1 Aeq. Sauerstoff des kohlensauren Aethyloxyds zu Wasser vereinigt, das mit dem Aethyloxyd Alkohol bildet :

$$2\ (CO_2,\ C_4\ H_5\ O) + NH_3 = C_4\ H_5\ O,\ HO + C_6\ H_7\ N\ O_4.$$

---

*) Compt. rend. T. XXI. p. 629.

Digitized by Google

Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber im Sonnenlicht.

Gay-Lussac beobachtete bei seiner Untersuchung der Cyanverbindungen, dafs sich eine gelbe, ölartige Flüssigkeit erzeuge, wenn man Cyanquecksilber in Glasflaschen mit Chlorgas in Berührung dem Sonnenlicht aussetze. Serullas betrachtete später diesen Körper als ein Gemenge von Chlorstickstoff, flüssigem Chlorcyan und aufgelöstem Chlorkohlenstoff.

S. Bouis*) hat, unter Dumas's Leitung, diesen Körper näher untersucht. Er ist eine gelbe, ölartige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und unlöslich darin ist; sie löst sich in Alkohol und Aether und besitzt einen äufserst heftigen, stark zum Thränen reizenden Geruch und stark ätzenden Geschmack; sie brennt mit rother Flamme. Im feuchten wie im trockenen Zustande setzt sie mit der Zeit Krystalle des Faraday'schen anderthalb Chlorkohlenstoffs ab, indem sie sich theilweise entfärbt.

Die Analyse dieses explosiven Körpers mittelst Kupferoxyd, führte B. zu der Formel : $C_8 N_4 Cl_8, C_4 Cl_6$.

Die Entstehung des ersten Glieds dieser Formel : $C_8 N_4 Cl_8$ erklärt sich leicht aus den Elementen des Cyans bei Gegenwart des Chlorüberschusses; der anderthalb Chlorkohlenstoff entsteht, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, aus dieser Verbindung, indem sich aufserdem noch Kohlensäure, Stickgas und Salmiak bildet.

$$C_8 N_4 Cl_8 + H_8 O_8 = C_4 O_8 + N_2 H_8 Cl_2 + N_2 + C_4 Cl_6.$$

Im Entstehungsmoment vereinigt sich der anderthalb Chlorkohlenstoff mit dem Körper : $C_8 N_4 Cl_8$. — Dieses Endproduct zersetzt sich nicht bei weiterer Einwirkung des Chlors; man

*) Compt. rend. T. XXI p. 226.

Digitized by Google

beobachtet zwar noch eine Entwickelung von Stickgas und Bildung von Salzsäure, was von der Zersetzung des Salmiaks herrührt.

In höherer Temperatur setzt die gelbe Flüssigkeit anderthalb Chlorkohlenstoff ab, es entwickelt sich Stickgas und man erhält eine farblos durchsichtige Flüssigkeit von der Formel:

$$C_8\ N_4\ Cl_4 + 2\ (C_4\ Cl_6) + C_4\ Cl_6,$$

$$\text{denn } 2\ (C_8\ N_4\ Cl_8) = C_8\ N_4\ Cl_4 + 2\ (C_4\ Cl_6) + N_4.$$

Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht aus dem gelben Liquidum ein noch ätzenderes Product von der Formel:

$$C_8\ N_4 \left.\begin{matrix} Cl_8 \\ O_4 \end{matrix}\right\} + C_4\ Cl_6.$$

B. nimmt hiernach drei verschiedene, gegen den Chlorkohlenstoff als Säuren sich verhaltende Cyanchloride an; in der höchsten Chlorstufe, dem Cyantrichlorid, seyen 4 Acq. Chlor durch 4 Aeq. Sauerstoff ersetzt. Man hätte so die Reihe:

$$C_8\ N_4\ Cl_4 + C_4\ Cl_6 + 2\ C_4\ Cl_6$$

$$C_8\ N_4\ Cl_8 + C_4\ Cl_6$$

$$C_8\ N_4 \left.\begin{matrix} Cl_8 \\ O_4 \end{matrix}\right\} + C_4\ Cl_6.$$

Einwirkung des Chlors auf den Aether und auf Aetherverbindungen.

Malaguti *) hat in einer sehr ausgedehnten Arbeit die Resultate seiner neuesten Untersuchungen über die *gechlorten Aether* (*les éther chlorés*) niedergelegt; er hält es nach diesen Resultaten für wahrscheinlich:

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. ser. T. XVI p. 4.

1. dafs der *gechlorte Aether* (l'éther perchloré) von Regnault, eine andere moleculare Constitution besitze, als der Aether (das Aethyloxyd).

2. dafs die gechlorten Aether keinen éther perchloré, so wie man ihn für sich kennt, enthalten.

3. dafs die gechlorten Aether die nämliche Constitution haben, als die normalen zusammengesetzten Aetherarten, deren Abkömmlinge sie sind.

4. dafs die Constitution der zusammengesetzten Aether, wie man dieselbe auch betrachten möge, wenig mit der dualistischen Lehre in Einklang stehe.

Wir geben in dem Folgenden die wichtigen Thatsachen, auf die sich M. stützt, in etwas abgekürzter Form wieder, unter Beibehaltung der von ihm gewählten Nomenclatur und Ausdrucksweise der Formeln.

Bei seinen fortgesetzten Versuchen über die Bildungsweise des Regnault'schen éther perchloré *), der, wie man weifs, durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf wasserfreien Aether, im zerstreuten und directen Lichte entsteht, machte M. die Beobachtung, dafs man, durch nicht weiter ausgemittelte zufällige Umstände begünstigt, auch bei Anwendung von nicht völlig getrocknetem Chlorgas und im Sommer den éther perchloré, neben wenig anderthalb Chlorkohlenstoff und umgekehrt mit völlig getrocknetem Chlor anderthalb Chlorkohlenstoff, gemengt mit wenig éther perchloré erhalten könne. Er fand nun, dafs die Bildung des anderthalb Chlorkohlenstoffs nicht die Folge der endlichen Ersetzung des Sauerstoffatoms im éther perchloré durch Chlor ist, wie es eine Vergleichung der Formeln beider Körper:

Éther perchloré	$C_4\ Cl_5\ O$
Anderthalb Chlorkohlenstoff	$C_4\ Cl_5\ Cl$

*) Diese Annal. Bd. XXXIII S. 335 und XXXIV S. 24.

Digitized by Google

wahrscheinlich macht, sondern dafs noch gleichzeitig ein flüssiger Körper entsteht, der als Aldehyd betrachtet werden kann, in welchem aller Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Auch erzeugt sich der Chlorkohlenstoff nie in der Menge, welche die Theorie voraussetzt, wenn man denselben aus dem Aether, durch einfache Vertretung seines Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts durch Chlor entstehen läfst.

Unterwirft man die Flüssigkeit, welche die Bildung des anderthalb Chlorkohlenstoffs begleitet, der Destillation, so condensirt sich ein erstickend riechendes, rauchendes Liquidum, das in Wasser zu Boden sinkt, sich darin aber nach und nach geruchlos auflöst unter Bildung von Salzsäure und einer anderen chlorhaltigen Säure. Giefst man das Liquidum in wenig Alkohol, so kommt derselbe in lebhaftes Sieden und Wasser scheidet nun aus dieser alkoholischen Lösung ein ätherartiges, angenehm riechendes Oel ab, das, wie alle zusammengesetzten Aetherarten, die Eigenschaft besitzt, sich mit Alkalien in Alkohol und in eine Säure zu zerlegen.

Das rauchende Liquidum, welches man nur durch wiederholte Destillation der zuerst übergehenden Portion farblos erhält, röthet feuchtes Lackmuspapier, erzeugt auf der Zunge anfangs Trockenheit, dann starkes Brennen und endlich einen weifsen Fleck; es siedet bei 118° und hat ein specifisches Gewicht von 1,603 bei 18°. Die Analyse führte, in Uebereinstimmung mit der Dampfdichte (gefunden 6,320, berechnet 6,274) zu der Formel $C_4\ Cl_4\ O_2$; nämlich :

	gefundenes Mittel	At.	berechnet
Kohlenstoff	12,78	4	13,21
Chlor	77,92	4	77,97
Sauerstoff	9,30	2	8,82.

Die Verdichtung der Elemente ist wie im normalen Aldehyd.

In Berührung mit Wasser zerfällt der gechlorte Aldehyd in *Salzsäure* und in *Chloressigsäure*. Entfernt man die Salzsäure

Digitized by Google

aus seiner wässerigen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, den Silberüberschufs alsdann mit kohlensaurem Kali, verdampft und zieht mit absolutem Alkohol aus, so erhält man faserige, in gelinder Wärme explodirende Krystalle von chloressigsaurem Kali. M. bestimmte den Kaligehalt in diesem Salze; er erhielt 22,34 pC., die Formel des chloressigsauren Kalis verlangt 22,4 pC. — Durch Verdampfen einer wässerigen Lösung des gechlorten Aldehyds im leeren Raum über Schwefelsäure und Kali, stellte M. zum Ueberflufs noch die Chloressigsäure selbst in glänzenden, leicht zerfliefslichen Blättern dar, deren Auflösung in der Siedhitze mit Ammoniak Chloroform lieferte.

Mit Alkohol in Berührung gebracht, zerfällt der gechlorte Aldehyd unter starker Erhitzung in *chloressigsaures* Aethyloxyd und in *Salzsäure*; der Chloressigäther scheidet sich, wie schon oben erwähnt, auf Zusatz von Wasser als angenehm riechendes neutrales Oel ab, das durch Kochen mit Kali in Chlorkalium, in ameisensaures Kali und in Alkohol zerfällt. Durch die Analyse erhielt M.:

	gefunden	berechnet $C_8\ Cl_3\ H_5\ O_4$
Kohlenstoff	24,62	25,11
Wasserstoff	2,64	2,61
Chlor	55,41	55,56
Sauerstoff	17,33	16,72.

Sowohl der Alkohol, wie das Wasser, entziehen demnach dem gechlorten Aldehyd-Chlor, an dessen Stelle Sauerstoff tritt, wodurch eine Säure entstehet

$$\underbrace{C_4\ Cl_4\ O_2}_{\text{gechl. Aldehyd.}} + \underbrace{2\ HO}_{\text{Wasser.}} = \underbrace{C_4\ Cl_3\ HO_4}_{\text{Chloressigs.}} + \underbrace{Cl\ H}_{\text{Salzsäure.}}$$

$$\underbrace{C_4\ Cl_4\ O_2}_{\text{gechl. Aldehyd.}} + \underbrace{C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{C_8\ Cl_3\ H_5\ O_4}_{\text{Chloressigäther.}} + \underbrace{Cl\ H}_{\text{Salzsäure.}}$$

Mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak wird der gechlorte Aldehyd unter Erwärmung sogleich fest. Behandelt man

Digitized by Google

die feste Masse mit Aether, so bleibt Salmiak zurück, und aus der ätherischen Lösung krystallisirt bei freiwilligem Verdampfen schuppiges *Chloracetamid*, das, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, die Form von rectangulären Blättern annimmt. Das Verhalten dieses Körpers wird weiter unten angegeben werden.

$$\underbrace{C_4\ Cl_4\ O_4}_{\text{gechl. Aldeh.}} + \underbrace{2\ N\ H_3}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{C_4\ Cl_3\ O_2\ N\ H_2}_{\text{Chloracetamid.}} + \underbrace{N\ H_4\ Cl}_{\text{Salmiak.}}$$

Die nachstehenden Versuche zeigen, dafs die Bildung des gechlorten Aldehyds wie des anderthalb Chlorkohlenstoffs einfach durch Spaltung des gechlorten Aethers (éther perchloré) vor sich geht. Der von M. angewandte gechlorte Aether hatte die Zusammensetzung ($C_4\ Cl_5\ O$) und den Schmelzpunkt (+ 69°), wie sie von Regnault angegeben sind; sein specifisches Gewicht bei + 14,5° ist = 1,900, seine Krystallform das regelmäfsige Octaëder. Bei 300° kommt er in's Sieden unter Zersetzung in festen, krystallinischen anderthalb Chlorkohlenstoff, der mehr als die Hälfte des angewandten gechlorten Aethers beträgt und in flüssigen, erstickend riechenden gechlorten Aldehyd. Diese Zersetzung geht so rein und ohne Nebenproducte vor sich, dafs der Aether bis zur letzten Portion farblos bleibt; giefst man Wasser auf das Destillat, so löst sich der flüssige Theil nach und nach auf, der feste bleibt ungelöst. M. bestimmte in einem Versuch die Menge des gebildeten Chlorkohlenstoffs; er erhielt 56,75 pC. des angewandten gechlorten Aethers; die Gleichung :

$$\underbrace{2\ C_4\ Cl_5\ O}_{\text{gechl. Aether.}} = \underbrace{C_4\ Cl_6}_{\text{Chlorkohlst.}} + \underbrace{C_4\ Cl_4\ O_2}_{\text{gechl. Aldehyd}}$$

verlangt 56,54 pC.

Eine Temperatur von 300° bewirkt demnach in dem gechlorten Aether genau dieselbe Zersetzungsweise, als das Licht eines Sommertages unter noch nicht näher ermittelten Umständen. M. hält es demnach für wahrscheinlich, dafs der gechlorte

Aether im letzteren Falle, unter dem Einflufs des Lichts nämlich, sich im Entstehungsmoment in die beiden Producte spalte *).

Trocknes Chlor zeigt im Sonnenlicht bei 100° auf den gechlorten Aether keine Wirkung; Kalium bewirkt damit bei etwa 300° eine heftige Verpuffung. Salz- und Salpetersäure zersetzen ihn nicht.

Erwärmt man ein Gemenge von Schwefelsäurehydrat mit gechlortem Aether auf 240°, so tritt Sieden ein; es entwickelt sich anfangs gechlorter Aldehyd, dann treten scharfe rauchende Dämpfe auf. Wasser, worin man diese Dämpfe auffängt, enthält Schwefelsäure, Chloressigsäure und Salzsäure. M. glaubt, dafs das Wasseratom der Schwefelsäure zur Umwandlung des gechlorten Aethers in gechlorten Aldehyd diene, während die Salzsäure sich mit der wasserfrei gewordenen Schwefelsäure entbinde:

$$\underbrace{C_4\ Cl_5\ O}_{\text{gechl. Aether.}} + \underbrace{HO,\ SO_3}_{\text{Schwefelshydr.}} = \underbrace{C_4\ Cl_4\ O_2}_{\text{gechl. Aldehyd.}} + \underbrace{H\ Cl}_{\text{Salzsäur}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Schwefels.}}$$

Ammoniak scheint den gechlorten Aether nicht zu zersetzen. Mit alkoholischer Kalilauge bildet sich in der Siedhitze wenig Chlorkalium und etwas ameisensaures Kali; M. läfst es aber unentschieden, ob es aus zersetzter Chloressigsäure, oder durch Einwirkung des Kalis auf den Alkohol entstanden sey.

---

*) M. empfiehlt die Zersetzung des Aethers durch Chlor als das beste Verfahren zur Bereitung der Chloressigsäure. Man erhält dadurch entweder anderthalb Chlorkohlenstoff; das Wasser, welches man alsdann mit dem rohen Product einige Zeit in den Flaschen in Berührung läfst, enthält nur Chloressigsäure und Salzsäure gelöst; oder man erhält gechlorten Aether, den man durch Destillation und Auffangen des Destillats in Wasser zersetzt; man hat dann ebenfalls eine wässerige Lösung von Chloressigsäure und Salzsäure. In beiden Fällen genügt es, die Lösung im leeren Raume über Kali und Schwefelsäure zu verdunsten, zur Reindarstellung der Chloressigsäure. Man gewinnt aufserdem dabei noch ziemlich viel anderthalb Chlorkohlenstoff.

Digitized by Google

Erhitzt man eine alkoholische Lösung von 12 Grm. einfach Schwefelkalium und 20 Grm. gechlortem Aether nach und nach zum Sieden, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Chlorkalium. Am folgenden Tag ist die, vorher rothbraune Farbe goldgelb geworden und auf dem Chlorkalium haben sich grofse Blätter von Schwefel abgesetzt. Vermischt man die abgegossene Flüssigkeit mit Wasser, so wird sie milchicht, und in der Ruhe scheidet sich ein gewürzhaftes gelbes Oel ab. Die besten Verhältnisse zur Bereitung dieses Oels sind 50 Thl. Schwefelkalium, 16 Thl. gechlorter Aether und 200 Thl. Alkohol von 95 pC. Das sich beim Verdünnen mit Wasser in der Ruhe abscheidende Oel enthält noch unzersetzten gechlorten Aether; man unterwirft es defshalb derselben Behandlung, indem man nur die Hälfte der eben angegebenen Verhältnisse von einfach Schwefelkalium und Alkohol anwendet. Es enthält nun noch Schwefel und eine lauchartig riechende Materie, von denen man es durch successive Behandlung mit Kalilauge und Salpetersäure befreit; nach dem Waschen mit viel Wasser trocknet man es im leeren Raum, destillirt zwei- bis dreimal und wiederholt das Waschen mit Wasser.

Der so dargestellte Körper ist farblos durchsichtig, angenehm nach dem ätherischen Oel der Spiraea Ulmaria riechend und süfs schmeckend. Sein specifisches Gewicht bei + 21° ist 1,654; er siedet bei 210° unter schwacher Färbung; er ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verliert er seinen angenehmen Geruch, indem er rauchend und sauer wird. Von Alkalien und Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke wird er nicht angegriffen. Salpetersäure von 1,5 zersetzt ihn dagegen heftig; unter den Producten dieser Zersetzung bemerkt man Kohlensäure.

Die Analyse dieses Körpers, welchen M. *Chloroxethose* nennt, führte zu der Formel : C_4 Cl_3 O, nämlich :

	berechnet	At.	gefunden
Kohlenstoff	17,36	4	17,18
Chlor	76,84	3	76,62
Sauerstoff	5,80	1	6,19.

Seine Bildung drückt M. durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_4\ Cl_5\ O}_{\text{gechl. Aether}} + \underbrace{2\ S\ K}_{\text{Schwefelkal.}} = \underbrace{C_4\ Cl_3\ O}_{\text{Chloroxethose}} + \underbrace{2\ Cl\ K}_{\text{Chlorkal.}} + \underbrace{2\ S}_{\text{Schwefel}}$$

aus. Regnault hat nachgewiesen, dafs Schwefelkalium dem anderthalb Chlorkohlenstoff ($C_4\ Cl_6$) 2 Aeq. Chlor entzieht und den Chlorkohlenstoff $C_4\ Cl_4$ abscheidet.

Dieser letztere Chlorkohlenstoff, $C_4\ Cl_4$, den M. mit *Chlorethose* bezeichnet, verwandelt sich bekanntlich, im directen Sonnenlicht einer Atmosphäre von trocknem Chlor ausgesetzt, in anderthalb Chlorkohlenstoff, $C_4\ Cl_4 + Cl_2$, in das Chlorid der Chlorethose; behandelt man in gleicher Weise die *Chloroxethose*, $C_4\ Cl_3\ O$, mit trocknem Chlor, so erhält man nach einigen Tagen Krystalle von gechlortem Aether, $C_4\ Cl_5\ O$.

Nach Kolbe*) verwandelt sich der Chlorkohlenstoff, $C_4\ Cl_4$ (die Chlorethose) unter einer Wasserschichte und einer Atmosphäre von Chlor dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, in anderthalb Chlorkohlenstoff, $C_4\ Cl_6$; ein Theil des letzteren setzt sich mit Wasser in Chloressigsäure und Salzsäure um:

$$C_4\ Cl_4\ Cl_2 + 4\ HO = C_4\ Cl_3\ HO_4 + 3\ H\ Cl.$$

Chloroxethose, $C_4\ Cl_3\ O$, setzt sich nach M. unter denselben Umständen, in gechlorten Aether, in das Chlorid der Chloroxethose, $C_4\ Cl_3\ O,\ Cl_2$ um, unter gleichzeitiger Bildung von Chloressigsäure und Salzsäure.

Die beiden letzteren entstehen aus ersterem unter Mitwirkung von 3 Aeq. Wasser:

$$C_4\ Cl_3\ O\ Cl_2 + 3\ HO = C_4\ Cl_3\ HO_4 + 2\ H\ Cl.$$

---

*) Diese Annal. Bd. LIV S. 145.

Setzt man den Chlorkohlenstoff C_4 Cl_4, (die Chlorethose), in Berührung mit Brom dem directen Sonnenlicht aus, so wird die Masse nach einigen Augenblicken krystallinisch und fest. Bei wiederholter Behandlung dieser Masse mit Alkohol erhält man kleine, prismatische Krystalle, wie es scheint von der Form des anderthalb Chlorkohlenstoffs. Sie riechen schwach gewürzhaft, haben ein specifisches Gewicht von 2,3 bei + 21°, beginnen bei etwa 100° sich zu verflüchtigen und zerfallen bei ungefähr 200° in Brom und Chlorkohlenstoff (C_4 Cl_4, Chlorethose). Mit Schwefelkalium entsteht ebenfalls Chlorkohlenstoff, C_4 Cl_4 und Bromkalium. Dieser Körper ist überhaupt in seinem Verhalten nicht von dem des anderthalb Chlorkohlenstoffs verschieden; er unterscheidet sich von letzterem nur dadurch, dafs er statt 6 Aeq. Chlor, deren nur 4 und 2 Aeq. Brom enthält. M. nennt ihn defshalb *Chlorethosebromid*, C_4 Cl_4, Br_2.

Setzt man mehrere Grammen Chloroxethose, C_4 Cl_3 O, in einer Flasche mit Brom dem directen Sonnenlicht aus, so erhält man nach einigen Tagen Krystalle von der Form des gechlorten Aethers. Sie sind farb- und geruchlos, haben ein specifisches Gewicht von 2,5 bei + 18°, schmelzen bei 96° und zersetzen sich bei 180° in Brom und in Chloroxethose. Mit Schwefelkalium entsteht ebenfalls Chloroxethose und Bromkalium. Die Analyse der Krystalle führte zu der Formel : C_4 Cl_3 O, Br_2; der Körper wäre hiernach Chloroxethosebromid, d. h. gechlorter Aether, in dem 2 Aeq. Chlor durch 2 Aeq. Brom ersetzt sind. Von dem gechlorten Aether unterscheidet sich dieser Körper wesentlich dadurch, dafs er in höherer Temperatur in *Brom* und in *Chloroxethose*, der erstere dagegen in anderthalb Chlorkohlenstoff und in gechlorten Aldehyd zerfällt. M. hält, wie schon oben erwähnt, die beiden letzten Körper für secundäre Producte. Die nachstehende synoptische Zusammenstellung des Verhaltens des anderthalb Chlorkohlenstoffs und des gechlorten Aethers läfst die chemische Analogie beider Körper leichter überblicken.

Anderthalb Chlorkohlenstoff :	*Gechlorter Aether* :
$C_4\ Cl_4\ Cl_2$.	$C_4\ Cl_3\ O,\ Cl_2$.
Zerfällt in höherer Temperatur in Chlor und in Chlorethose, $C_4\,Cl_4$.	Zerfällt in höherer Temperatur in Chlor und in Chloroxethose, $C_4\,Cl_3\,O$, welches bei Gegenwart von Chlor im Entstehungsmoment liefert : Anderthalb Chlorkohlenstoff $C_2\,Cl_3$ Gechlorten Aldehyd $C_2\,Cl_3\,O$.
Scheidet, mit Schwefelkalium, Chlorethose, $C_4\ Cl_4$, ab.	Scheidet, mit Schwefelkalium, Chloroxethose, $C_4\ Cl_3\ O$, ab.
Chlorethose liefert im Sonnenlicht mit Chlor wieder anderthalb Chlorkohlenstoff, Chlorethosechlorid.	Chloroxethose liefert im Sonnenlicht mit Chlor wieder gechlorten Aether (Chloroxethosechlorid).
Chlorethose zerfällt im Sonnenlicht, bei Gegenwart von Wasser u. Chlor, in Chloressigsäure und in anderthalb Chlorkohlenstoff (Chlorethosechlor.)	Chloroxethose zerfällt im Sonnenlicht, bei Gegenwart von Wasser und Chlor, in Chloressigsäure und in gechlorten Aether (Chloroxethosechlorid).
Chlorethose liefert im directen Licht mit Brom Chlorethosebromid, $C_4\ Cl_4,\ Br_2$.	Chloroxethose liefert im directen Licht mit Brom Chloroxethosebromid, $C_4\ Cl_3\ O,\ Br_2$.
Chlorethosebromid setzt sich in höherer Temperatur oder mit Schwefelkalium in Brom und in Chlorethose um.	Chloroxethosebromid setzt sich in höherer Temperatur oder mit Schwefelkalium in Brom und in Chloroxethose um.

Die Zahl der zusammengesetzten gechlorten Aether ist nicht bedeutend, von einigen kennt man sogar nur ihre Zusammensetzung, weiter untersucht sind nur der Chloroxaläther, der Perchloressigäther und der Chlorameisenäther.

So bietet nach Cloez *) der Chlorameisenäther Reactionen dar, die mit dem Verhalten des Ameisenäthers nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehen; der Chloroxaläther hat dagegen die nämlichen chemischen Eigenschaften wie der Oxaläther, und nach Leblanc **) findet diefs mit dem Perchloressigäther ebenfalls Statt. Während letzterer aber, unter dem oxydirenden Einflufs der Alkalien Chloressigsäure, der Chlorameisenäther Chloressig-

*) Compt. rend. T. XXI p. 69.

**) Diese Annal. Bd. LII S. 286.

Digitized by Google

säure und Kohlensäure liefert, verwandelt sich der Chloroxaläther in Oxalsäure und in eine neue chlorhaltige Säure. Der Chlorbernsteinäther und Chlorkohlensäureäther *) scheinen ferner bei Behandlung mit Alkalien keine Chloressigsäure, sondern chlorhaltige Säuren zu liefern, verschieden von der des Chloroxaläthers, so dafs also Grund zu der Vermuthung vorlag, dafs in den gechlorten zusammengesetzten Aetherarten kein Chloroxethosechlorid, das heifst keine dem freien gechlorten Aether analoge Verbindung vorhanden sey. In dem Vorhergehenden ist nachgewiesen, dafs der gechlorte Aether durch Alkalien nicht zersetzt wird; alle gechlorten zusammengesetzten Aether tauschen dagegen ihren Chlorgehalt gegen den Sauerstoff des Alkalis um; nach den am Chloroxal- und Chloressigäther gemachten Beobachtungen beschränkt sich diese Oxydation auf den Körper: $C_4\ Cl_3\ O$, sie dehnt sich nicht auf die Elemente der Säure aus.

Wenn endlich alle bekannten zusammengesetzten gechlorten Aether sich gleich verhielten, wenn alle durch Oxydation Chloressigsäure lieferten, so würde man nicht nur jede Idee von der Gegenwart des Chloroxethosechlorids in den gechlorten zusammengesetzten Aetherarten aufgegeben haben, sondern man könnte es auch für wahrscheinlich halten, dafs das Molecül: $C_4\ Cl_3\ O$ in diesen Verbindungen das Analogon von $C_4\ H_3\ O$ in den normalen Aethern sey. So wie man in dem einen Fall durch Vertretung von 2 Aeq. Chlor durch 2 Aeq. Sauerstoff Chloressigsäure erhält, ebenso erhält man im anderen Fall durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Sauerstoff Essigsäure.

Nach M's. folgenden Versuchen, die er von diesen Betrachtungen ausgehend unternommen hat, bieten nun alle zusammengesetzten gechlorten Aether, mit Ausnahme des Chloressigäthers und Chlorameisenäthers, keine Analogie dar zwischen ihrem $C_4\ Cl_3\ O$ und dem $C_4\ H_3\ O$ der normalen Aetherarten.

*) Diese Annal. Bd. XLVII S. 291.

Digitized by Google

Chlorkohlensäureäther.

Nach dem von Cahours angegebenen Verfahren dargestellt, schmilzt er zwischen 86 — 88°, erstarrt zwischen 65 und 63°.

Einwirkung von Alkohol auf Chlorkohlensäureäther. — In Berührung mit Alkohol verwandelt sich dieser Aether, fast ohne Temperaturerhöhung, in einen ölartigen Körper; der Alkohol wird hierbei sehr sauer, rauchend. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so setzt sich ein schweres, aromatisches, anfangs süfslich, später bitter schmeckendes Oel ab, welches eine complexe Substanz ist, sofern weder sein Siedpunkt, noch sein specifisches Gewicht, noch seine Zusammensetzung constant ist. — Mit flüssigem Ammoniak zersetzt sich das Oel lebhaft, indem es gröfstentheils verschwindet. Aus der klar abgegossenen Flüssigkeit setzt sich nach einigen Augenblicken Chloroform ab. Die Lösung enthält Salmiak, ameisensaures Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und Ammoniaksalze chlorhaltiger Säuren. Der nicht zersetzte Theil des Oels ist normaler Kohlensäureäther.

Dieses Verhalten scheint anzudeuten, dafs der ölartige Körper neben normalem Kohlensäureäther Chloressigsäureäther enthält, der durch Ammoniak nach und nach in Chloracetamid, chloressigsaures Ammoniak, Chloroform, kohlensaures und ameisensaures Ammoniak und in Salmiak zerfällt.

Läfst man trocknes Ammoniakgas auf das ölartige Product der Zersetzung des Chlorkohlensäureäthers durch Alkohol einwirken, so wird die Masse fest, weifslich; zwischen Fliefspapier geprefst, giebt sie an dieses eine ölartige Substanz ab, es bleibt ein weifser, mit Salmiak gemengter, blättriger Körper, der nichts anders ist als das Amid, das sich bei Einwirkung von trocknem Ammoniak auf den Chlorkohlensäureäther bildet. Das ölartige Product enthält demnach noch von dem letzteren Körper, da Kohlensäureäther und Chloressigäther nicht von Ammoniakgas

Digitized by Google

in Amide verwandelt werden. M. drückt demnach die Zersetzung des Chlorkohlensäureäthers durch die Gleichung aus :

$$\underbrace{C_5\ Cl_5\ O_3}_{\text{Chlorkohlensäureäther.}} + \underbrace{2\ C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{C_5\ H_5\ O_3}_{\text{Kohlensäureäther.}} + \underbrace{C_8\ Cl_3\ H_5\ O}_{\text{Chloressigäther.}} + \underbrace{2\ H\,Cl}_{\text{Salzsäure.}}$$

Einwirkung von Kali auf den Chlorkohlensäureäther. — Cahours fand, dafs sich bei Zersetzung dieses Aethers durch Kali eine chlorhaltige Säure erzeuge; M. erhielt andere Resultate; nach ihm zerlegt sich der Chlorkohlensäureäther, mit dem mehrfachen Gewicht Kali in wässeriger Lösung erwärmt, unter heftiger Einwirkung in Chlor, Kohlensäure und Ameisensäure :

$$\underbrace{C_5\ Cl_5\ O_3}_{\text{Chlorkohlensäureäther.}} + \underbrace{9\ KO}_{\text{Kali.}} = \underbrace{3\ (KO,\ CO_2)}_{\text{Kohlens. Kali}} + \underbrace{5\ K\ Cl}_{\text{Chlorkalium.}} + \underbrace{C_2\ HO_3,\ KO}_{\text{Ameisensaures Kali.}}$$

Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Chlorkohlensäureäther. — Erwärmt man den Aether in trocknem Ammoniak, so tritt eine lebhafte Reaction ein, es tritt ein dichter Rauch auf und die Masse wird fest, braun, ohne Abscheidung von Wasser. Digerirt man sie, nach dem Pressen zwischen Fliefspapier, mit wasserfreiem Aether, so erhält man eine goldgelbe Lösung und einen bräunlichen pulverigen Rückstand, der grofsentheils aus Salmiak und aus sehr wenig einer schwarzen, mit allen Eigenschaften des Paracyans begabten Materie besteht. M. hält letztere für das Product einer secundären Zersetzung.

Die ätherische Lösung liefert beim freiwilligen Verdampfen eine fette, blättrige, sehr voluminöse bittere Substanz, die an Fliefspapier einen ölartigen Körper abgiebt. Mit etwas Thierkohle gekocht, krystallisirt sie aus der wässerigen Lösung in weifsen Blättern, die durch wiederholtes Umkrystallisiren ihren bittern Geschmack mit einem süfsen vertauschen, was das Kennzeichen ihrer Reinheit ist. Sie schmilzt dann bei 138 — 140°, wird braun gegen 200° und kommt in's Sieden bei etwa 260°. Bei raschem Erhitzen verdampft sie und der Dampf verdichtet

Digitized by Google

sich zu irisirenden, spiegelnden Schuppen. Mit Kalkhydrat entwickelt sie in der Kälte kein Ammoniak, wohl aber reichlich in der Siedhitze. In flüssigem Ammoniak löst sie sich nach einiger Zeit zu einem krystallisirbaren Ammoniaksalz. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, wenig löslich in kaltem Wasser.

Die Analyse gab :

	berechnet	Aeq.	gef. im Mittel
Kohlenstoff	15,79	10	15,41
Wasserstoff	1,57	6	1,65
Chlor	65,24	7	64,97
Stickstoff	11,05	3	10,82
Sauerstoff	6,35	3	6,15.

Die Formel wäre demnach : $C_{10} H_6 Cl_7 N_3 O_3$. M. hält diesen Körper für ein Amid und nennt ihn *Chlorocarbethamid*; seine Entstehung aus dem Chlorkohlensäureäther wäre das Resultat der Ausscheidung von 3 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff und der Aufnahme von 3 Aeq. Amid. M. hält die Bildung der grofsen Menge von Salmiak hierbei nicht für secundär; er vermuthet, das Amid sey das Resultat der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Sauerstoff auf das Ammoniak; ersterer erzeugt Salmiak, letzterer Wasser, welches an der Bildung des Ammoniumoxydsalzes, das man in den Mutterlaugen findet, Theil nimmt.

Das Salz, welches durch Digestion des Chlorocarbethamids mit flüssigem Ammoniak entsteht, enthält $^2/_3$ seines Stickstoffs als Ammoniak, das andere $^1/_3$ als Amid. Es bildet weifse, fett anzufühlende Schuppen, die sehr bitter schmecken, in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, zwischen 35° und 37° schmelzen und mit Kalkhydrat viel Ammoniak entwickeln. Die Analyse gab :

	berechnet	At.	gefunden
Kohlenstoff	13,85	10	13,49
Chlor	57,11	7	56,82
Wasserstoff	2,84	12	2,88
Stickstoff	9,68	3	9,72
Sauerstoff	16,54	9	17,09.

Die Formel : C_{10} Cl_7 H_{12} N_3 O_9 dieses Salzes unterscheidet sich von der des Chlorocarbethamids nur durch einen Mehrgehalt von 6 At. Wasser. M. stellt, in Folge einer Bestimmung des Ammoniakgehalts mittelst Platinchlorid, dafür die Formel : C_{10} Cl_7 N H_2 O_5, 2 N H_4 O + 2 HO auf; die Isolirung der Säure selbst gelang nicht. Ebensowenig glückte es, aus den Mutterlaugen des Chlorocarbethamids das Ammoniumoxydsalz im reinen Zustande abzuscheiden, welches gleichzeitig mit dem Amid entstehen mufs, da keine Abscheidung von Wasser hierbei Statt findet.

Bringt man den Chlorkohlensäureäther mit flüssigem Ammoniak in Verbindung, so zersetzt er sich damit zischend und unter Erhitzung. Es entsteht hierbei ebenfalls Chlorocarbethamid, welches herauskrystallisirt, die braune Mutterlauge enthält Salmiak, kohlensaures und ameisensaures Ammoniak, sowie Ammoniaksalze chlorhaltiger Säuren.

Verhalten des Chlorkohlensäureäthers in der Wärme. — Erhitzt man den Aether zum Sieden, so zersetzt er sich unter Entwickelung von kohlensaurem Gas; in der Vorlage verdichtet sich ein schweres, in Wasser zu Boden sinkendes Oel, das nichts anders als gechlorter Aldehyd ist, gemengt mit anderthalb Chlorkohlenstoff, wie M. aus seiner Zersetzung mit Wasser in Salzsäure und Chloressigsäure schliefst. Der anderthalb Chlorkohlenstoff bleibt nach der Auflösung des gechlorten Aldehyds in Krystallen zurück. — Der Chlorkohlensäureäther zerfällt demnach durch Destillation in Kohlensäure, in gechlorten Aldehyd

und in anderthalb Chlorkohlenstoff; zum Theil geht er indessen unzersetzt über.

Chloroxaläther.

Gegenwärtig, wo man das Verhalten der Chloressigsäure kennt, sagt M., ist es leicht zu beurtheilen, dafs das vor fünf Jahren eingeschlagene Verfahren zur Untersuchung der Einwirkung der Alkalien auf den Chloroxaläther zu Fehlschlüssen führte. Er bestimmte die dabei freigewordene Chlormenge und erschlofs hieraus die Zusammensetzung der gebildeten Säure.

Die nachstehenden Versuche M's bezwecken, das Verhalten des Chloroxaläthers gegen Alkalien u. s. w. festzustellen.

Er erhitzte 30 Grm. des Aethers in einer Retorte mit Kalilauge zum Sieden bis zur völligen Auflösung desselben; es ging eine kleine Menge eines schweren Oels über, das alle Eigenschaften des Chloroforms besafs. Durch den Retorteninhalt wurde nun ein Strom Kohlensäure geleitet, die Flüssigkeit verdampft, so lange noch etwas krystallisirte, die Mutterlauge bei 100° zur Trockne gebracht und der Rückstand mit schwachem Weingeist ausgezogen. Die Auflösung enthielt *ameisensaures* Salz. Ein anderer Theil des Salzrückstandes wurde mit absolutem Alkohol digerirt; die Auflösung hinterliefs beim Verdunsten einen asbestartigen Rückstand von *chloressigsaurem* Salz. Der Chloroxaläther zerfällt demnach, bei Behandlung mit Alkalien, analog dem Perchloressigäther; das Molecül $C_4\ Cl_5\ O$ tauscht 2 Aeq. Chlor gegen 2 Aeq. Sauerstoff um und verwandelt sich in Chloressigsäure.

Bei Behandlung von Chloroxaläther mit trocknem Ammoniakgas entsteht bekanntlich Chloroxamethan. Aus der Vergleichung der Formel dieses Körpers mit der des Chloroxaläthers und des Ammoniaks liefse sich schliefsen, dafs hierbei die Elemente von 1 Aeq. Wasser und von 1 Aeq. gechlortem Aether eliminirt würden. Diefs findet aber in der That nicht Statt, denn

es entsteht, neben Chloroxamethan, auch Salmiak. M. hat das Verhalten des Ammoniaks gegen Chloroxaläther nun von Neuem untersucht; er behandelte nun, nach beendigter Einwirkung die Masse mit Aether, statt mit Wasser, wo beim Verdampfen der ätherischen Lösung zuerst Chloroxamethan, alsdann mit letzterem gemengt, kleine, abgeplattete und körnige Krystalle eines leichtlöslichen Körpers anschiefsen, der alle Eigenschaften eines Amids besitzt. M. hat diesen Körper nicht in dem zur Analyse erforderlichen Zustand der Reinheit erhalten können. Da die Mutterlauge der ätherischen Lösung frei von Salmiak ist, wohl aber mit Kalkhydrat viel Ammoniak entwickelt, so nimmt M. hiernach an, dafs neben den beiden Amiden und Salmiak auch noch ein oder mehrere Ammoniumoxydsalze bei Zersetzung des Chloroxaläthers durch Ammoniak entstehen.

M. behandelte völlig reines, rein süfs schmeckendes Chloroxamethan mit Kali, ohne eine Spur von Oxalsäure hierbei zu erhalten, was der Fall seyn müfste, wenn es eine dem Oxamethan analoge Constitution besäfse. Er betrachtet dem zu Folge das Chloroxamethan als ein wahres Amid und nennt es *Chloroxetamid*, die frühere Aetheroxalsäure nennt er *Chloroxetinsäure* (acide chloroxethique), die wasserfreie Aetheroxalsäure aber *Chloroxetid*.

Auch bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf den Chloroxaläther entsteht Chloroxetamid, obwohl in geringerer Menge als mit gasförmigem Ammoniak; ebenso fand M., neben den schon früher beobachteten Ammoniakverbindungen, Salmiak und Oxamid, auch hier das zweite oben erwähnte Amid, welches in abgeplatteten, halbkugeligen Krystallen aus den Mutterlaugen der ätherischen Lösung anschiefst.

In seiner früheren Arbeit führte M. als Zersetzungsproducte des Chloroxaläthers durch Alkohol, aufser Salzsäure und Oxalsäure, noch zwei chlorhaltige Säuren an, von denen er die eine für Aetheroxalsäure hielt. Die zweite dieser Säuren ist, nach

seinen jetzigen Versuchen, Chloressigsäure. Er drückt nun die Umsetzung des Chloroxaläthers mit Alkohol durch nachstehendes Schema aus :

$$\underbrace{3\ C_6\ Cl_5\ O_4}_{\text{Chloroxaläther}} + \underbrace{7\ C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol}} = \begin{cases} \text{Chloroxetid} & C_8\ Cl_5\ O_7 \\ \text{Chloressigsäuro} & 2\ C_8\ Cl_3\ O_4\ H_5 \\ \text{Chloräthyl} & 4\ C_4\ Cl\ H_5 \\ \text{Oxaläther} & C_6\ O_4\ H_5 \\ \text{Wasser} & 7\ O\ H \end{cases}$$

Erhitzt man den Chloroxaläther auf 280 — 290°, so zersetzt er sich in ein klares Liquidum, welches überdestillirt und in ein gasförmiges Product, das an der Luft raucht und den charakteristischen Geruch des Phosgens besitzt; es wird theilweise von absolutem Alkohol absorbirt. Der vom Alkohol nicht absorbirte Theil brennt mit blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure, er ist also Kohlenoxyd; der vom Alkohol aufgenommene Theil ist Phosgen, denn wenn man das Gas mit Ammoniakgas zusammenbringt, so entsteht unter Volumverminderung ein weifser, krystallinischer Körper, der aus Salmiak und einer anderen Verbindung besteht, die nicht von Essigsäure, wohl aber von verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen zersetzt wird, Eigenschaften, die dem Carbamid angehören, welches bekanntlich beim Zusammenbringen von Phosgen mit Ammoniak entsteht.

Der flüssige Antheil des durch Destillation zersetzten Chloroxaläthers ist rauchend und riecht nach gechlortem Aldehyd. Destillirt man ihn, so geht noch vor 120° ein Liquidum über, das alle Eigenschaften des gechlorten Aldehyds besitzt, d. h. sich mit Ammoniak in Chloracetamid, mit Wasser in Chloressigsäure und mit Alkohol in Chloressigäther umsetzt. Die Portion des Liquidums, die bei 120° noch nicht überdestillirt, liefert in etwas höherer Temperatur wieder Phosgen, Kohlenoxyd und gechlorten Aldehyd. Die folgende Gleichung erklärt diese Zersetzungsweise des Chloroxaläthers durch Destillation :

Digitized by Google

$$\underbrace{C_8\ Cl_5\ O_4}_{\text{Chloroxaläther.}} = \underbrace{C_4\ Cl_4\ O_2}_{\text{gechlorter Aldehyd.}} + \underbrace{C\ Cl\ O}_{\text{Phosgen.}} + \underbrace{C\ O}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

M. beobachtete ferner, dafs sich beim Oeffnen von Flaschen, die seit längerer Zeit Chloroxaläther enthielten, ein Dampf entwickelte, der den charakteristischen Geruch des Phosgens besafs; beim Zerbrechen von mit Chloroxaläther seit einigen Monaten gefüllten Röhren unter Wasser entwickelte sich ein Gemenge von kohlensaurem und Kohlenoxydgas, das Wasser enthielt dann immer Salzsäure und Chloressigsäure.

Perchloressigäther (éther perchloracétique).

Bevor M. zur Untersuchung des von Leblanc entdeckten Perchloressigäthers überging, hielt er es, der Vergleichung halber, für nöthig, das Verhalten des Chloressigäthers näher zu studiren.

Läfst man den Chloressigäther 20 — 30 Minuten lang mit flüssigem Ammoniak in Berührung, so erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. Befreit man diese durch Pressen zwischen Fliefspapier von der nun alkoholhaltigen Flüssigkeit und krystallisirt sie wiederholt aus kochendem Wasser um, so erhält man rectanguläre, farblos durchsichtige Blätter, die süfs schmecken, bei 135° schmelzen, sich sehr wenig in kaltem Wasser, sehr leicht aber in Alkohol und Aether lösen. Bei 200° wird die geschmolzene Substanz braun, bei 238 — 240° kommt sie in's Sieden. Mit Kalkhydrat zerrieben, entwickelt sie kein Ammoniak, wohl aber mit kochender Kalilauge; in flüssigem Ammoniak löst sie sich nach längerer Digestion auf, und diese Auflösung liefert beim Verdampfen schöne durchsichtige Prismen eines Ammoniaksalzes. Die Analyse der Substanz gab folgende Resultate :

				berechnet	gefunden
4	Aeq.	Kohlenstoff	300	14,80	14,78
3	»	Chlor	1327	65,46	65,30
2	»	Wasserstoff	25	1,23	1,40
1	»	Stickstoff	175	8,62	8,30
2	»	Sauerstoff	200	9,89	10,22

$= C_4\ Cl_3\ H_2\ N\ O_2$; welches die Formel des Chloracetamids ist. Es ist nun :

$$\underbrace{C_8\ Cl_3\ H_5\ O_4}_{\text{Chloressigäther.}} + \underbrace{N\ H_3}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{C_4\ Cl_3\ O_2\ N\ H_2}_{\text{Chloracetamid.}} + \underbrace{C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Das Ammoniaksalz, in das sich das Chloracetamid verwandelt, besitzt alle Eigenschaften des chloressigsauren Ammoniaks. Mit flüssigem Ammoniak destillirt, zerfällt es in kohlensaures Ammoniak und in Chloroform.

Mit gasförmigem Ammoniak erleidet der Chloressigäther nur dann eine Zersetzung, wenn er darin destillirt wird; es entstehen dann die nämlichen Producte wie mit flüssigem Ammoniak.

Das chloressigsaure Ammoniak schmilzt bei etwa 80°, es kommt zwischen 110 und 115° in's Sieden, indem es Dämpfe von Chloroform und kohlensaurem Ammoniak entwickelt, die um so reichlicher auftreten, je weiter die Destillation voranschreitet, in der Art, dafs sich bei 145° Krystalle von kohlensaurem Ammoniak im Retortenhals ansetzen. Bei 160° ist der Retorteninhalt nicht mehr flüssig, sondern gelblich, talkartige Schuppen bildend, die geschmacklos und leicht löslich in Wasser sind, mit Alkalien in der Kälte Ammoniak entwickeln, in höherer Temperatur schmelzen, unter Entwickelung von Salmiakdämpfen und eines nach Phosgen riechenden Gasgemenges, welches aus Kohlenoxyd und Phosgen besteht. Die Zersetzung des chloressigsauren Ammoniaks findet demnach in zwei Phasen Statt, in der ersteren zerfällt das wasserhaltige Salz in Chloroform und in

Digitized by Google

kohlensaures Ammoniak, in der zweiten entsteht aus wasserfreiem Salz Salmiak, Phosgen und Kohlenoxyd :

$$\text{I. } \underbrace{C_4\ Cl_3\ O_4\ N,\ 4\,HO}_{} = \underbrace{C_2\ H\ Cl_3}_{} + \underbrace{C_2\ O_4,\ N\,H_4\ O,\ HO}_{} + \underbrace{2\,H\,O}_{}$$

Krystall. chloressigs. Ammoniak. — Chloroform. — Doppelt kohlens. Ammoniak. — Wasser.

$$\text{II. } \underbrace{C_4\ Cl_3\ O_4\ N}_{} = \underbrace{Cl\ N\ H_4}_{} + \underbrace{CO}_{} + \underbrace{3\,CO\,Cl}_{}$$

Wasserfr. chloressigs. Ammoniak. — Salmiak. — Kohlenoxyd. — Phosgen.

Cloez hat gezeigt, dafs das Chloracetamid auch bei Einwirkung von Ammoniak auf den Chlorameisenäther entsteht, die reichlichste Menge erhält man indessen aus dem Perchloressigäther.

Der Perchloressigäther, der zu den nachstehenden Versuchen diente, war genau nach dem von Leblanc*) angegebenen Verfahren bereitet; den Chloressigäther stellte M. aus Chloressigsäure dar und letztere aus gechlortem Aldehyd durch Zersetzung mit Wasser.

Einwirkung von Alkohol auf Perchloressigäther. — Mischt man diesen Aether mit dem sechs- bis achtfachen Volum absoluten Alkohols, so erhitzt er sich stark, nimmt einen gewürzhaften und sauren Geruch an, von freiwerdender Salzsäure herrührend. Nach mehrstündigem Stehen verdünnt man die Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Volum an Wasser, wo sich ein farbloses Oel abscheidet, das mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wird.

Der Alkohol läfst beim Verdampfen eine sehr saure, zerfliefsliche Substanz zurück, die von M. ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde.

Das über Chlorcalcium getrocknete Oel ist farblos, angenehm aromatisch riechend und bitter schmeckend, es verändert

---

*) Diese Annal. Bd. LII S. 296.

Digitized by Google

Pflanzenfarben nicht und hat ein specifisches Gewicht von 1,35 bei 20°; sein Siedpunkt liegt bei 164°. Mit Ammoniak erstarrt es, nach etwa 20 Minuten, zu einer Masse von Krystallen, die süfs schmecken, bei 135° schmelzen und sich in Ammoniak nach längerer Zeit zu chloressigsaurem Ammoniak lösen.

Das Oel ist demnach gewöhnlicher Chloressigäther, dessen Entstehung aus Perchloressigäther durch nachstehende Gleichung versinnlicht wird :

$$\underbrace{C_8\ Cl_8\ O_4}_{\text{Perchloressig.}} + \underbrace{2\ C_4\ H_6\ O_2}_{\text{Alkohol.}} = \underbrace{2\ C_8\ Cl_3\ H_5\ O_4}_{\text{Chloressigäther.}} + \underbrace{2\ Cl\ H}_{\text{Salzsäure.}}$$

Einwirkung von Kali auf Perchloressigäther. — Nach den Versuchen von Leblanc zersetzt sich der Perchloressigäther durch Kali in chloressigsaures Salz und in Chlorkalium. M. erwähnt noch, dafs bei Ueberschufs an Kali später noch die Zersetzungsproducte der Chloressigsäure, nämlich Chloroform und endlich ameisensaures Kali erhalten werden müssen.

Einwirkung von Ammoniak auf den Perchloressigäther. — Jeder Tropfen dieses Aethers, den man in flüssiges Ammoniak fallen läfst, veranlafst ein Zischen, wie wenn glühendes Metall in Wasser getaucht wird. Gleichzeitig entsteht eine weifse flockige Materie und sehr dichte Dämpfe. Erstere liefert, nach dem Waschen, Trocknen und Wiederauflösen in Aether glänzende Schuppen, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt, die Form von rectangulären Tafeln annehmen. Sie besitzen alle Eigenschaften des Chloracetamids. Die ammoniakalische Flüssigkeit enthält nur Salmiak.

Gasförmiges Ammoniak verhält sich dem flüssigen ähnlich. So wie der Aether damit in Berührung kommt, wird er fest, unter starker Erhitzung. Aus der festen Masse zieht Aether Chloracetamid aus, das Ungelöste ist Salmiak. Da hierbei kein anderes Product auftritt, so ist diefs die reichlichste Quelle zur Gewinnung des Chloracetamids. Die Zersetzung ist sehr einfach :

$$\underbrace{C_8\ Cl_8\ O_4}_{\text{Perchloressigäther.}} + \underbrace{4\ N\ H_3}_{\text{Ammoniak.}} = \underbrace{2\ C_4\ Cl_3\ O_2\ N\ H_2}_{\text{Chloracetamid.}} + \underbrace{2\ Cl\ N\ H_4}_{\text{Salmiak.}}$$

Einwirkung der Wärme auf den Perchloressigäther. — Leitet man den Dampf dieses Aethers durch eine mit Glasstücken gefüllte dunkel rothglühende Röhre, so erhält man eine rauchende Flüssigkeit, die ein Gemenge von unzersetztem Perchloressigäther mit gechlortem Aldehyd ist. Letzterer destillirt bei 150° über und wird durch wiederholte Destillation gereinigt, indem man nur das bei 118° übergehende auffängt. Ersterer bleibt hierbei zurück. Der Perchloressigäther setzt sich demnach in der Wärme einfach in den damit isomeren gechlorten Aldehyd um :

$$\underbrace{C_8\ Cl_8\ O_4}_{\text{Perchloressigäther.}} = \underbrace{2\ C_4\ Cl_4\ O_2}_{\text{Gechlorter Aldehyd.}}$$

Schon Leblanc vermuthete diese Umsetzung, als er versuchte, die Dampfdichte des Perchloressigäthers zu bestimmen, sofern er diese viel geringer fand, als die Rechnung verlangte.

Die Isomerie des Perchloressigäthers ist eins der seltenen Beispiele in der organischen Chemie, wo zwei Körper von ganz verschiedenem Ursprung völlig gleiche chemische Eigenschaften besitzen und nur im specifischen Gewicht und im Siedpunkt verschieden sind.

Chlorbernsteinäther.

Von allen gechlorten (perchlorés) Aethern ist dieser der einzige, der noch Wasserstoff enthält. Es gelang Cahours in keiner Weise, das letzte Aequivalent Wasserstoff zu eliminiren, was diesen Chemiker veranlafste, die Bernsteinsäure für dreibasisch zu halten. In diesem Fall könnte der, der Einwirkung des Chlors widerstehende Wasserstoff, nur durch ein Metall abgeschieden werden, ebenso wie bei der Essigsäure durch Chlor nur 3 Acq. Wasserstoff, das vierte nur durch ein Metall

Digitized by Google

ersetzt wird. M. bemerkt hierzu, dafs der Chlorbernsteinäther nichts desto weniger alle, die völlig dehydrogenisirten Aether characterisirenden Merkmale besitzt; er wird durch Alkohol in einen ölartigen Körper und durch Ammoniak in Amid verwandelt; er zersetzt sich mit Alkalien und in der Wärme ganz analog den überchlorten (perchlorés) Aethern. Wenn man sich den Chlorbernsteinäther als zusammengesetzt vorstellt aus 2 Molecülen Chlorkohlensäureäther und einem complementären Molecül:

2 Chlorkohlensäureäther	C_{10}	Cl_{10}	O_8	
1 complementäres Molecül	C_6	Cl_3	O_2	H
Chlorbernsteinäther	C_{16}	Cl_{13}	O_{10}	H

so erklären sich, nach M., seine Zersetzungsverhältnisse einfach aus denen des Chlorkohlensäureäthers plus einem Körper, der von dem complementären Molecül, je nach der Natur des Zersetzungsmittels, bald durch die Elemente des Wassers, bald durch 1 Aeq. Stickstoff sich unterscheidet.

Einwirkung des Alkohols auf den Chlorbernsteinäther. — In Alkohol löst sich dieser Aether nur in der Wärme, nach völliger Lösung ist er in ein durch Wasser abscheidbares Oel verwandelt, das den aromatischen Geruch des Chloressigäthers besitzt und alle die Eigenschaften zeigt, wie der ölartige Körper, welcher aus Chlorkohlensäureäther mittelst Alkohol entsteht. Es enthält auch Chloressigäther und Kohlensäureäther, aufserdem aber noch einen anderen eigenthümlichen Aether, dessen Säure M. nach dem folgenden Verfahren daraus abschied.

Wirft man einige Kalistücke in das aus Chlorbernsteinäther mittelst Alkohol entstehende Oel, so erhitzt es sich bis zum Sieden; man schüttelt um, unter Zusatz von etwas Wasser, damit keine Schwärzung eintritt. Während der Reaction entweicht viel Alkohol; nach beendigter Zersetzung löst sich alles in Wasser. Man versetzt nun mit Salzsäure im Ueberschufs und verdampft;

Digitized

es scheidet sich hierbei ein gelbes Oel ab, das man mittelst der Pipette herausnimmt und in Wasser bringt, wo es sich wieder löst. Man verdampft diese Lösung von Neuem, bringt das abgeschiedene Oel wieder in Wasser und wiederholt diese Operation so oft, bis das über dem Oel stehende Wasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. Das Oel wird nun im leeren Raum über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet, wo es nach einigen Tagen neben etwas Chlorkalium krystallisirt. Um letzteres zu entfernen, wird die Krystallmasse in etwas absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung rasch abgegossen und von Neuem im leeren Raum verdunstet. Die nun anschiefsenden Krystalle werden durch Pressen zwischen Filtrirpapier von einer anhängenden fettigen Substanz befreit und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie, auf Platinblech erhitzt, keinen Rückstand mehr lassen. Man darf sich hierzu, statt des Alkohols, nicht des Aethers bedienen, wenn der Verlust an Substanz nicht noch bedeutender ausfallen soll.

Die reine Verbindung ist nicht hygroscopisch, aufserordentlich sauer und erzeugt auf der Zunge einen weifsen Fleck. Sie schmilzt bei 60°; bei 75° stöfst sie Dämpfe aus, die sich in seidenartigen Prismen verdichten. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten zu einer weifsen, strahligen Masse. Eine verdünnte Lösung wird von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt; eine concentrirte bildet sogleich ein krystallinisches, aus kleinen glänzenden Prismen bestehendes Magma, die in der Wärme durch das Licht sogleich verändert werden. Sie wird durch kein anderes Metalloxyd gefällt; das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, asbestähnlichen Fasern, die nie zerfliefsen. M. nennt diese Säure Chlorbernsteinsäure (acide chlorosuccique). Ihre Analyse gab :

			berechnet	gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	450,0	21,40	21,31
3 „	Chlor	1327,8	63,14	63,00
2 „	Wasserstoff	25,0	1,18	1,26
3 „	Sauerstoff	300	14,28	14,43
1 „	Chlorbernsteinsäure	2102,8	100,00	100,00.

Das Silbersalz hat die Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	450,0	13,07	12,60
1 „	Wasserstoff	12,5	0,36	0,56
1 „	Silber	1351,6	39,29	39,09
3 „	Chlor	1327,8	47,31	47,75
3 „	Sauerstoff	300		
1 „	chlorbernst. Silberoxyd	3441,9	100,00	100,00.

Hiernach zersetzt sich also der Chlorbernsteinäther mit Alkohol in :

$\underbrace{C_{16} Cl_{12} O_8 H}_{\text{Chlorbernsteinäther}} + \underbrace{5\, C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}}$ =

Kohlensäureäther	2	$C_5 H_5 O_3$
Chloressigäther	2	$C_8 H_5 O_4 Cl_3$
Chlorbernsteinäther		$C_{10} H_6 O_3 Cl_3$
Salzsäure	4	$H Cl$
Wasser		$H O$.

Wäre der Chlorbernsteinäther eine Verbindung von Chlorkohlensäureäther mit dem Körper : $C_8 Cl_3 H O_2$, welchen M mit *Chlorosuccid* bezeichnet, so würde die Umsetzung mit Alkohol dieselbe seyn, nämlich :

$\underbrace{C_{16} Cl_{12} O_8 H}_{\text{Chlorbernst. Aether}}$ =

$\underbrace{2\, C_5 Cl_5 O_3}_{\text{Chlorkohlens. Aether}} + \underbrace{4\, C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}}$ =

Kohlens. Aether	2	$C_5 H_5 O_3$
Chloressigäther	2	$C_8 H_5 O_4 Cl_3$
Salzsäure	4	$H Cl$

$\underbrace{C_8 Cl_3 O_2 H}_{\text{Chlorosuccid}} + \underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}}$ =

Chlorbernst. Aether	$C_{10} H_6 O_3 Cl_3$
Wasser	$H O$.

Einwirkung von Kali auf den Chlorbernsteinäther. — M. erhitzte 50 Grm. des Aethers in einer tubulirten Retorte mit

Vorlage mit einer concentrirten Lösung von 150 Grm. Kali. Es trat eine lebhafte Reaction ein, wobei aller Aether verschwand, ohne Bildung von Chloroform. Der Retorteninhalt brauste mit Säuren und enthielt viel Chlorkalium, sowie Ameisensäure und Chlorbernsteinsäure. Die letztere schied M. auf dem oben angegebenen Wege ab und unterwarf sie der Analyse.

Das Verhalten des Chlorbernsteinäthers gegen Kali unterscheidet sich demnach von dem des Chlorkohlensäureäthers nur durch die Bildung der Chlorbernsteinsäure :

Chlorbernstein-Aether $C_{16}Cl_{13}O_8H$ =

Chlorkohlens. Aether $2\,C_5Cl_5O_3$ + Kali $18\,KO$ + $2\,HO$	Kohlensaures Kali	$6\,C\,O_3$		K
	Ameisensaur. "	$2\,C_2\,O_4$	H	K
	Chlorkalium	10		KCl
$C_6Cl_3O_2H$ (Chlorosuccid.) + KO =	Chlorbernsteins. Kali	$C_6\,O_3$	H	KCl_3

Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Chlorbernsteinäther. — Leitet man Ammoniakgas über gepulverten Chlorbernsteinäther, so erwärmt sich letzterer, klebt zusammen und das Gefäfs füllt sich mit glänzenden Schuppen, von denen ein Theil in den kälteren Theil des Apparats fortgeführt wird. Nach beendigter Einwirkung wird der erkaltete und zerriebene Retorteninhalt von Neuem mit Ammoniakgas behandelt und diefs so oft wiederholt, als noch eine Reaction bemerkbar ist. Die Masse ist nun chocoladebraun und krystallinisch geworden; sie wird im zerriebenen Zustande mit Aether behandelt, wo Salmiak und eine geringe Menge einer braunen Materie zurückbleibt, die alle Eigenschaften des Paracyans besitzt. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr merklich bitter schmeckt. Das letztere ist gefärbt und durchsichtig; auf Zusatz von Salzsäure trübt es sich und setzt ein Oel ab, das sogleich krystallinisch wird.

Der auf dem Filter gebliebene Körper krystallisirt aus seiner

Lösung in kochendem Wasser in weifsen Blättchen von entschieden süfsem Geschmack; er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser, schmelzbar bei 138 bis 140° und verdampft bei raschem Erhitzen in Gestalt spiegelnder Blättchen. Er ist reines Chlorocarbethamid, was M. auch durch die Elementaranalyse aufser Zweifel setzte.

Der aus den Waschflüssigkeiten des Chlorocarbethamids durch Salzsäure abgeschiedene Körper ist eine Säure, die an Ammoniak gebunden mit dem Amid gemengt war. Sie ist braun, läfst sich aber durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure entfärben; durch Schmelzen in heifsem Wasser, Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten erhält man sie rein. Sie bildet vierseitige, in Pyramiden endigende Prismen; sie schmeckt sehr bitter, zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen, löst sich wenig oder nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether; sie schmilzt in Wasser von 83 — 85°, an der Luft bei 200°, zuvor aber beginnt sie bei 125° zu sublimiren und bei 150° sich zu bräunen.

Die concentrirte Lösung ihres Ammoniaksalzes wird von Kupfersalzen lilafarben gefällt; mit Kalksalzen entsteht ein weifser krystallinischer, mit Quecksilberoxyd- und Silberoxydsalzen weifse amorphe Niederschläge. Chlorbarium, schwefelsaure Bittererde, Manganoxydul und Zinkoxyd werden nicht gefällt.

Die Analyse gab :

			berechnet	gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	450	20,78	20,59
3 „	Chlor	1327	61,32	61,03
1 „	Wasserstoff	12,5	0,57	0.77
1 „	Stickstoff	175	8,08	7,99
2 „	Sauerstoff	200	9,25	9,62
		2164,5	100,00	100,00

Ihres Stickstoffgehalts wegen nennt M. diese Säure Chlorazosuccinsäure (acide chlorazosuccique). Von der Chlorbernstein-

säure unterscheidet sie sich darin, dafs sie 1 Aeq. Stickstoff und letztere die Elemente von 1 Aeq. Wasser mehr enthält :

$$\text{Chlorazosuccinsäure} \quad C_6\ Cl_3\ N\ H\ O_2$$
$$\text{Chlorbernsteinsäure} \quad C_6\ Cl_3\ \ H_3\ O_3.$$

Von dem Chlorosuccid (welches M. für einen constituirenden Bestandtheil des Chlorbernsteinäthers hält) unterscheidet sich die Säure nur durch 1 Aeq. Stickstoff.

M. betrachtet, wie schon erwähnt, den Chlorbernsteinäther als bestehend aus Chlorkohlensäureäther und Chlorosuccid. Das Chlorocarbethamid unterscheidet sich von ersterem durch 3 Aeq. Amid, die es mehr, und 3 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff, die es weniger enthält :

$$\text{Chlorkohlensäureäther} \quad C_{10}\ Cl_{10}\ O_6$$
$$\text{Chlorocarbethamid} \quad C_{10}\ Cl_7\ O_3;\ 3\ Ad$$
$$\text{Differenz} \ -\ Cl_3 - O_3, + 3\ Ad.$$

Hieraus erklärt nun M. die Bildung der Chlorazosuccinsäure durch folgende Gleichung :

$$\underbrace{C_{16}\ Cl_{13}\ H\ O_8}_{\text{Chlorbernsteinäther}} \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{2\ C_5\ Cl_5\ O_3}_{\text{Chlorkohlens. Aether}} + \underbrace{6\ N\ H_3}_{\text{Ammon.}} \left\{ \begin{array}{c} \underbrace{C_{10}\ Cl_7\ N_3\ H_6}_{\text{Chlorocarbethamid}} \\ 3\ \underbrace{Cl\ N\ H_4}_{\text{Salmiak}} \\ \underbrace{3\ O}_{\text{Sauerstoff}} \end{array} \right. \\ \underbrace{C_6\ Cl_3\ O_2\ H}_{\text{Chlorosuccid.}} + 2 N H_3 = \underbrace{C_6\ Cl_3\ O\ N, H_4\ O\ N, H_2\ O_3}_{\text{Chlorazosuccins. Ammon.}} \end{array} \right.$$

Diese Gleichung setzt voraus, dafs das chlorazosuccinsaure Ammoniak bei seiner Bildung Hydratwasser aufnehme. M. untersuchte defshalb, ob das auf directem Wege dargestellte Salz wasserhaltig und auch in diesem Zustand in Aether löslich sey.

Er löste Chlorazosuccinsäure in ammoniakhaltigem Wasser auf; die Lösung krystallisirte beim Verdampfen im leeren Raume

theilweise, der andere Theil blieb weich und syrupartig; das ganze war in Aether löslich. Beim weiteren Verdampfen im Wasserbade trat jedoch unter Aufbrausen eine Zersetzung ein; bei Behandlung mit Aether blieb nun viel Salmiak zurück, der aufgelöste Theil bildete beim Verdunsten einen Syrup, der mit Wasser zusammengebracht augenblicklich fest wurde. Aus siedendem Wasser krystallisirte dieser Körper beim Erkalten in langen, seidenglänzenden Nadeln, die durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren frei von Ammoniaksalzen wurden.

Diese prismatischen Nadeln sind sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmecken schwach süfslich, sie schmelzen bei 86 — 87° zu einem durchsichtigen Liquidum, das bei stärkerem Erhitzen in's Sieden kommt, scheinbar ohne Veränderung überdestillirt, dann zu prismatischen Krystallen erstarrt, die anfangs durchsichtig sind, später aber undurchsichtig asbestartig werden. Mit den Hydraten der Alkalien entwickelt diese Verbindung erst bei längerem Sieden Ammoniak; bei Digestion mit flüssigem Ammoniak verschwindet sie erst nach mehreren Wochen, indem die Flüssigkeit braun und salmiakhaltig wird. Kocht man sie mit Kalilauge, bis die Ammoniakentwickelung aufhört, so erhält man ein in Alkohol lösliches Kalisalz, welches mit salpetersaurem Silberoxyd zu einem in viel Wasser löslichen Brei erstarrt. Das Kalisalz giebt ferner mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und Quecksilberchlorid amorphe weifse Niederschläge. Kalk-, Baryt-, Bittererde-, Zinkoxyd- und Manganoxydulsalze werden nicht davon gefällt.

Da sich weder Salmiak bildet, noch eine Gasentwickelung während des Uebergangs dieses Amids in Salz Statt findet, so nimmt M. an, dafs mit Kali hierbei keine andere Zersetzung vor sich gehe, als mit Ammoniak auch.

Die Analyse des Amids führte zu folgender Zusammensetzung :

				berechnet	gef. im Mittel
4	Aeq.	Kohlenstoff	300	20,20	20,070
2	»	Wasserstoff	25	1,68	1,685
2	»	Chlor	885	59,59	59,445
1	»	Stickstoff	175	11,87	11,730
1	»	Sauerstoff	100	6,75	7,070
1	»	Amid	1486	100,00	100,000.

Bei Vergleichung der Formel dieses Amids mit der des Ammoniaksalzes, aus welchem es entsteht, findet man sogleich, welche Elemente und in welcher Form sie ausgeschieden wurden:

Wasserh. chlorazosuccins. Ammoniak	$C_4\,Cl_2\,NO,\,H_4\,N\,O,\,2\,HO$
Amid	$C_4\,Cl_2\quad O\,H_2\,N$
Differenz	$C_2\,Cl\quad N\quad H_2\quad O,\,2\,HO$

$$= \underbrace{Cl\,N\,H_4}_{\text{Salmiak.}} + C_2\,O_3 \begin{cases} C\;O_2 & \text{Kohlensäure} \\ C\;O & \text{Kohlenoxyd.} \end{cases}$$

Das wasserhaltige chlorazosuccinsaure Ammoniak zersetzt sich demnach bei 100° in ein Amid, in Salmiak, in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Kohlensäureentwickelung hat M. nachgewiesen, mit dem Kohlenoxyd war ihm diefs wegen Mangel an Substanz nicht möglich.

Das Amid selbst nennt M. *Chlorosuccilamid*, die durch Einwirkung von Kali daraus entstehende Säure, für welche er vorläufig und theoretisch die Formel : $C_4\,Cl_2\,H\,O_3$ ableitet, nennt er *Chlorosuccilsäure*.

Abgesehen von den Umsetzungen des chlorazosuccinsauren Ammoniaks ist das Verhalten des Ammoniaks gegen Chlorbernsteinäther genau dasselbe, wie gegen Chlorkohlensäureäther. In beiden Fällen bildet sich Chlorcarbethamid, ein Ammoniaksalz und Salmiak. Bei dem Chlorokohlensäureäther rührt das Ammoniaksalz von einem Theil des Aethers her, bei dem Chlor-

bernsteinäther stammt es von dem complementären Molecül (dem Chlorosuccid).

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf den Chlorbernsteinäther. — Beim Zusammenbringen von flüssigem Ammoniak mit dem gepulverten frisch bereiteten Aether, findet eine sehr lebhafte Reaction Statt, die nicht eintritt, wenn der Aether schon längere Zeit dargestellt war. Der Aether verschwindet rasch, unter mehr oder weniger tiefer Färbung der Flüssigkeit. Beim Erkalten setzen sich Blättchen ab, die nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften des Chlorocarbethamids besitzen.

Die ammoniakalische Flüssigkeit trübt sich beim Uebersättigen mit Salzsäure, indem Chlorazosuccinsäure als nach und nach krystallisirendes Oel herausfällt. Die Flüssigkeit enthält dann nur noch Salmiak.

Verhalten des Chlorbernsteinäthers in der Wärme. — Unterwirft man den Aether bei 290° der Destillation, so entwickelt sich fortwährend Kohlensäure, indem ein schweres, an der Luft rauchendes Oel übergeht, das den charakteristischen Geruch des gechlorten Aldehyds besitzt und bei längerer Berührung mit Wasser in Krystalle von anderthalb Chlorkohlenstoff und in mehrere Säuren zerfällt, die im Wasser gelöst sind. Diese Säuren sind Salzsäure, Chloressigsäure und Chlorbernsteinsäure, von welch letzterer M. das Silbersalz daraus darstellte und analysirte.

M. schliefst hieraus, dafs bei der Destillation des Chlorbernsteinäthers Kohlensäure, anderthalb Chlorkohlenstoff, gechlorter Aldehyd und Chlorosuccid als Zersetzungsproducte auftreten; letzteres setzt sich im Wasser in Chlorbernsteinsäure um.

$\underbrace{C_{16}\ Cl_{13}\ O_8\ H}$ Chlorbernsteinäther	$\underbrace{2\ Cl_5\ C_5\ O_3}$ Chlorkohls. Aether	Kohlensäure	$2\ C\ O_2$
		Gechlorter Aldehyd	$C_4\ O_2\ Cl_4$
		Anderthalb Chlorkohlenstoff	$C_4\ Cl_6$
	$\underbrace{C_6\ Cl_3\ O_2\ H}$ Chlorosuc.	= Chlorosuccid	$C_6\ O_2\ Cl_4\ H$

M. stellt in der nachstehenden synoptischen Tabelle die charakteristischen Producte zusammen, die bei den Zersetzungen durch Alkohol, Kali, Ammoniak und Wärme aus den gechlorten Aethern entstehen :

	Alkohol.	Kali.	Ammoniak.	Wärme.
$C_5 Cl_5 O_3$ Chlorkohlensäureäther.	$C_5 H_5 O_3$ Kohlensäureäther.	CO_2 Kohlensäure.	$C_{10} Cl_5 O_4 N_3 H_6$ Chlorocarbethamid.	$C_4 Cl_4 O_2$ Gechlorter Aldehyd.
	$C_8 Cl_3 H_5 O_4$ Chloressigäthr.	$C_2 O_4 H_2$ Ameisensäure.	Nicht untersuchte Säure.	$C_4 Cl_6$ Anderh. Chlorkohlenstoff.
				CO_2 Kohlensäure.
$C_6 Cl_5 O_4$ Chloroxaläther	$C_6 H_5 O_4$ Oxaläther.	$C_2 O_4 H$ Oxalsäure.	$C_8 Cl_5 O_6 H_2 N$ Chloroxethamid.	$C_4 Cl_4 O_2$ Gechlorter Aldehyd.
	$C_8 Cl_3 H_5 O_4$ Chloressigäther.	$C_4 Cl_3 O_4 H$ Chloressigsäure.	Nicht untersuchte Säure.	Cl C O Phosgen.
	$C_8 Cl_5 O_3$ Chloroxethid.		Nicht untersuchte Säure.	CO Kohlenoxyd.
$C_8 Cl_8 O_4$ Perchloressigäther.	$C_8 Cl_3 H_5 O_4$ Chloressigäther.	$C_4 Cl_3 H O_4$ Chloressigsäure.	$C_4 Cl_3 O_2 H_2 N$ Chloracetamid.	$C_4 Cl_4 O_2$. Gechlorter Aldehyd.
$C_{16} Cl_{13} H O_8$ Chlorbernsteinäther.	$C_5 H_5 O_3$ Kohlensäureäther.	CO_2 Kohlensäure.	$C_{10} Cl_5 O_4 H_6 N_3$ Chlorocarbethamid.	$C_4 Cl_4 O_2$ Gechlorter Aldehyd.
	$C_8 Cl_3 H_5 O_4$ Chloressigäther.	$C_2 O_4 H_2$ Ameisensäure.	$C_8 Cl_3 O_5 H N$ Chlorazosuccinsäure.	$C_8 Cl_4 O_2 H$ Chlorosuccid.
	$C_{10} Cl_3 H_5 O_5$ Chlorobernsteinäther.	$C_6 Cl_3 H_2 O_5$ Chlorosuccinsäure.		$C_4 Cl_6$ Anderh. Chlorkohlenstoff.
				CO_2 Kohlensäure.
$C_6 Cl_5 O_4$ Chlorameisenäther.	?	CO Kohlensäure. $C_4 Cl_3 H O_4$ Chloressigs.	$C_4 Cl_3 O_2 H_2 N_2$ Chloracetamid. $C_2 Cl_2 O_2$ Phosgen.	?

Schwefligsaures Aethyloxyd.

Wenn man, nach Ebelmen und Bouquet*), Schwefelchlorür mit absolutem Alkohol zusammenbringt, so entwickelt sich, unter Abscheidung von Schwefel, salzsaures Gas. Wenn auf Zusatz von neuem Alkohol keine Einwirkung mehr Statt findet, so erhält man durch Destillation des Gemisches anfangs salzsäurehaltigen Alkohol, endlich bei 150 — 170° ein Liquidum, das durch wiederholte Rectification constant bei 160° siedet, farblos durchsichtig ist, eigenthümlich münzenartig riecht und anfangs erfrischend, dann brennend, schweflig schmeckt. Sein specifisches Gewicht ist 1,085; es löst sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen; Wasser fällt diese Auflösungen und löst das Abgeschiedene nur langsam wieder auf, indem es einen starken Geruch nach schwefliger Säure annimmt. Die nämliche Zersetzung des Aethers tritt beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Flaschen ein. Die Analyse führte zu der Formel: SO_2, C_4 H_5 O. Die berechnete Dampfdichte (= 2 Vol.) ist 4,76, der Versuch gab 4,77.

Schwefelcyanäthyl.

Löwig**) hat diese Verbindung dargestellt und der Analyse unterworfen. Wird, nach L., eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium mit Chloräthyl gesättigt, so erhält man Schwe-

*) Compt. rend. T. XX p. 1592.

**) Poggend. Annal. Bd. LXVII S. 101.

felcyanäthyl und Chlorkalium. Die gegenseitige Zersetzung geht nicht rasch von Statten, jedoch erfolgt sie ziemlich schnell unter Mitwirkung des Sonnenlichts. Man vermischt nun die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser und destillirt, setzt dem Destillat das zweifache Volum Aether und alsdann so viel Wasser zu, dafs sich der Aether wieder abscheidet, der das Schwefelcyanäthyl aufgelöst enthält. Man destillirt nun zuerst den Aether ab und fängt das zuletzt Uebergehende für sich auf. Durch nochmalige Destillation mit Wasser erhält man nun das Schwefelcyanäthyl in farblosen, im Wasser schwimmenden Tropfen, die mit Chlorcalcium zusammengestellt und rectificirt werden.

Das Schwefelcyanäthyl ist eine dünnflüssige, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von süfsem, anisähnlichem Geschmack und penetrantem, mercaptanähnlichem Geruch. Bei einer Temperatur von 15° ist sein specifisches Gewicht gleich dem des Wassers, und die Tropfen erhalten sich ganz schwebend in demselben. Setzt man dem Wasser ein wenig Weingeist zu, so sinken sie zu Boden, und löst man im Wasser ein wenig Salz auf, so erheben sie sich auf die Oberfläche; auch der Siedpunkt liegt bei ungefähr 100°. Das Schwefelcyanäthyl kann lange Zeit mit einer wässerigen concentrirten Kalilösung gekocht werden, ohne dafs eine merkliche Zersetzung eintritt; mit weingeistiger Kalilösung gekocht, entweicht Ammoniak und zweifach Schwefeläthyl; wird die weingeistige Lösung verdunstet, so enthält der Rückstand viel kohlensaures Kali, aber kein Schwefelcyankalium. Bringt man eine weingeistige Lösung von einfach Schwefelkalium mit Schwelcyanäthyl zusammen, so bildet sich, besonders beim Erwärmen, sogleich Schwefelcyankalium und Schwefeläthyl. Die weingeistige Lösung des Schwefelcyanäthyls giebt mit Metallsalzen keinen Niederschlag. Die Verbindung besteht aus :

				berechnet	gefunden
6	At.	Kohlenstoff	450,0	41,38	41,20
5	„	Wasserstoff	62,5	5,74	6,13
2	„	Schwefel	400,0	36,77	36,25
1	„	Stickstoff	175,0	16,11	—

Die Formel ist also : AeS, CyS oder Ae, Cy S_2.

Sulfamylschwefelsäure.

E. Gerathewohl*) hat, unter Erdmann's Leitung, diese Säure untersucht. Sie ist das Hauptproduct der Zersetzung des Amylmercaptans durch Salpetersäure und wird ganz in der Weise dargestellt, wie Löwig und Weidmann**), so wie Kopp***) die analoge Aethylverbindung erhielten.

Zur Gewinnung des Amylmercaptans bereitet man am besten amylschwefelsaures Kali aus reinem Fuselöl (rohes Fuselöl liefert zu unreine Producte), versetzt dieses Salz mit ätzendem Kali, leitet Schwefelwasserstoff ein und destillirt.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Amylmercaptan ist ganz analog wie bei der Aethylverbindung.

Nimmt man Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht, so erzeugt sich nur wenig Schwefelsäure. Nach beendigter Einwirkung hat man zwei Flüssigkeiten, eine saure Lösung und ein obenaufschwimmendes ölartiges Product von hellgelber Farbe. Nach Entfernung des letzteren verdampft man die zurückbleibende,

---

*) Journ. für prakt. Chem. XXXIV S. 447.

**) Poggend. Annal. Bd. XLVII und XLIX.

***) Diese Annal. Bd. XXXV.

aus Salpetersäure und Sulfamylschwefelsäure bestehende Flüssigkeit im Wasserbad, wo syrupartige unreine Sulfamylschwefelsäure bleibt, die in diesem Zustande zur Darstellung der meisten Salze verwendet werden kann, da diese aus heifsem Alkohol krystallisirbar sind.

Die reine Säure erhält man, wenn man die beim Abdampfen zurückbleibende Säure mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, die Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und verdampft. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, eigenthümlichen Geruch und ist nicht krystallisirbar.

Sulfamylschwefelsaurer Baryt krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, fettig anzufühlenden Blättchen, löslich in Weingeist, so wie in 10 Thl. Wasser bei 19° C. Auf dem Wasser zeigt das Salz dieselben Bewegungen, wie der amylschwefelsaure oder der buttersaure Baryt. Es zersetzt sich noch nicht bei 160°. Bei 120° getrocknet, hat das Salz die Formel .

$$C_{10}\ H_{11}\ O_4\ S_2 + BaO,\ HO.$$

Die Analyse ergab nämlich :

		berechnet	gefunden			
C_{10}	750	27,20	26,29	27,33	26,70	27,62
H_{12}	150	5,44	4,99	5,00	4,97	5,18
O_8	500	18,15	—	—	—	—
S_2	400	14,50	15,40	15,07	15,50	—
BaO	957	34,71	34,90	34,93	34,95	34,86
	2757	100,00.				

Sulfamylschwefelsaures Bleioxyd. — Es krystallisirt in farblosen, strahlig blättrigen Gruppen aus nicht zu concentrirten weingeistigen Lösungen. Concentrirte Lösungen erstarren durch die ganze Masse.

Die Analyse gab :

		berechnet	gefunden	
C_{10}	750	23,48	24,02	
H_{12}	150	4,69	4,64	
S_2	400	—	—	
O_5	500	—	—	
PbO	3104,5	43,65	43,64	43,75
	1394,5.			

Sulfamylschwefelsaures Silberoxyd krystallisirt beim gehörigen Concentrationsgrade in schönen farblosen rhombischen Tafeln; in einer zu weit verdampften Lösung erstarrte es zu einer amorphen Gallerte, ähnlich dem geronnenen Eiweifs, die unter dem Mikroscop wie ein aus feinen verwebten Haaren bestehender Filz erschien. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden	
C_{10}	23,89	21,49	21,06
H_{11}	4,38	4,02	3,96
S_2	12,745	—	—
O_4	12,745	—	—
AgO	46,23	47,13	47,13.

Sulfamylschwefelsaures Kali, -Ammoniak und -Kalk sind in farblosen Blättchen krystallisirbare, in Wasser und Weingeist lösliche Salze. Das Kupfersalz krystallisirt in blaugrünen Tafeln, welche schon über Schwefelsäure Wasser verlieren und undurchsichtig werden.

Verhalten von Gerbstoff zu Stärke.

J. v. Kalinowsky*) fand, dafs sich die graue, flockige Fällung, welche beim Vermischen einer Gerbstoffauflösung mit

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV S. 201.

wässeriger Stärkeflüssigkeit entsteht, durch Auskochen mit Alkohol, bis das Filtrat nicht mehr auf Eisenoxyduloxydsalz reagirt, völlig vom Gerbstoff befreien läfst. Die rückständige Stärke trocknete im Vacuo zu einer dem arabischen Gummi ähnlichen Masse ein. Auch durch Waschen mit Wasser liefs sich der Gerbstoff fast vollständig entziehen.

Darstellung der Adipinsäure.

Nach Malaguti *) gewinnt man diese Säure sehr leicht und in ziemlich grofser Menge auf folgendem Wege.

Man erhitzt gewöhnlichen Talg mit käuflicher Salpetersäure in einer Retorte zum Sieden, indem man die Säure von Zeit zu Zeit erneuert und die destillirte Portion zurückgiefst. Wenn alles Fett verschwunden ist und beim Erkalten des Retorteninhalts Krystalle entstehen, verdampft man die flüssige Masse im Wasserbade, bis sie krystallinisch erstarrt. Man wirft die Masse auf einen Trichter, wascht zuerst mit concentrirter Salpetersäure, dann mit verdünnter, endlich mit kaltem Wasser. Der gewaschene Rückstand wird wiederholt in kochendem Wasser gelöst, wo bei gelindem Verdampfen und Erkalten die Lösung krystallisirt; die concentrirten Mutterlaugen geben von Neuem Krystalle, die von den ersteren nicht verschieden sind.

Die von den verschiedenen Krystallisationen erhaltene Säure betrug in M's Versuch fast $^{4}/_{5}$ der ganzen Masse; es waren strahlige halbkugelige Krystallmassen, die bei 130° schmolzen, beim Erkalten zu Nadeln erstarrten, unverändert destillirten und

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XVI p. 63.

sich in Wasser, Alkohol und Aether lösten. Die Analyse stimmte mit der von Laurent gegebenen Zusammensetzung überein.

Der Aether dieser Säure, durch Einleiten von salzsaurem Gas in ihre alkoholische Lösung dargestellt, hat nach M. ein specifisches Gewicht von 1,001 bei 20°,5, siedet bei 230°, riecht nach Reinetteäpfeln, schmeckt bitter, fast ätzend. Die Analyse führte zu der Formel : $C_{18}\ H_9\ O_4 = C_4\ H_5\ O + C_{14}\ H_4\ O_3$.

Anisinsäure und ihre Zersetzungsproducte.

In seiner früheren Arbeit zeigte Cahours *), dafs das Anisöl durch Kochen mit Salpetersäure von 25° in Anisinsäure : $C_{16}\ H_8\ O_6$, — mit concentrirterer Säure dagegen in die Verbindung : $C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_6$ übergehe. Er **) fand ferner, dafs sich immer bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure im Beginn der Reaction ein schweres röthliches Oel absetze, das, nach der Entfernung der Salpetersäure durch Waschen mit Wasser, bei der Destillation als ein Gemenge von zwei Körpern sich zu erkennen gab, von denen der eine, feste und krystallisirbare Anisinsäure war, der andere flüssige, der durch kalte verdünnte Kalilauge leicht von der Anisinsäure getrennt werden kann, wird von C. *Anisylwasserstoff* (hydrure d'anisyl) genannt. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser und zwei- bis dreimaliges Rectificiren wird er rein erhalten.

Anisylwasserstoff. — Er ist eine schwach bernsteingelbe, mit der Zeit dunkler werdende Flüssigkeit von 1,09 specifischem

*) Diese Annal. Bd. XLI S. 66.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. VII p. 483.

Gewicht bei 20°, von gewürzhaftem, heuartigem Geruch und brennendem Geschmack. In Wasser löst sich nur wenig davon, mit Aether und Alkohol mischt er sich in allen Verhältnissen. Er siedet bei 253 — 255°.

Kalilauge, selbst concentrirte, löst den Anisylwasserstoff erst beim längeren Kochen; mit schmelzendem Kali entwickelt sich Wasserstoff, unter Bildung von ameisensaurem Kali. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelrother Farbe; durch Wasser wird die Lösung wieder gefällt. An der Luft geht der Anisylwasserstoff, unter Sauerstoffaufnahme, in Anisinsäure über; dasselbe findet beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Statt.

Die Analyse gab :

	gefunden			At.	berechnet
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	70,34	70,52	70,47	16	70,58
Wasserstoff	6,30	5,98	6,05	8	5,88
Sauerstoff	23,36	23,50	23,48	4	23,54.

Bromanisyl. — Bringt man wasserfreies Brom tropfenweise in Anisylwasserstoff, so tritt starke Erhitzung, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, ein und die Masse erstarrt. Wäscht man das Product rasch mit Aether, um ihm eine ölartige Materie zu entziehen, prefst den Rückstand zwischen Filtrirpapier und krystallisirt ihn aus Aether um, so erhält man weifse, seidenglänzende Nadeln, die ohne Veränderung destillirbar sind. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, zersetzen sie sich in Bromkalium und in anisinsaures Kali. Die Analyse gab :

	gefunden		At.	berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	44,52	44,43	16	45,06
Wasserstoff	3,56	3,43	7	3,28
Brom	—	36,91	1	36,62
Sauerstoff	—	—	4	15,04.

Einwirkung von Ammoniak auf Anisylwasserstoff. — Bringt man in einer verschlossenen Flasche 1 Vol. Anisylwasserstoff mit 4 — 5 Vol. gesättigter Ammoniakflüssigkeit zusammen, so setzen sich nach und nach glänzende Krystalle ab; nach Verlauf eines Monats ist alles Oel in eine feste krystallinische Masse umgewandelt, die beim Pressen zwischen Fliefspapier schneeweifse Krystalle zurückläfst. Es sind harte, leicht pulverisirbare Prismen, in Wasser unlöslich, löslich in heifsem Alkohol und Aether, sowie auch in concentrirter Salzsäure. Die Analyse gab :

	gefunden		At.	berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	74,30	74,16	48	74,23
Wasserstoff	6,12	6,17	24	6,18
Stickstoff	—	7,31	2	7,21
Sauerstoff	—	—	6	12,38.

Das Product wäre demnach analog dem Benzhydramid oder Salhydramid, wefshalb C. es *Anishydramid* nennt.

Einwirkung von Kali auf Anisylwasserstoff. — Kalilauge wirkt in der Kälte und bei Luftabschlufs nicht auf den Anisylwasserstoff; bei Sauerstoffzutritt entsteht nach und nach Anisinsäure, die sich mit dem Kali vereinigt. Läfst man Anisylwasserstoff tropfenweise auf schmelzendes Kali fallen, so wird jeder Tropfen unter Wasserstoffentwickelung fest, und man erhält zuletzt eine teigige Masse, die sich in Wasser vollkommen löst. Auf Zusatz von Salzsäure scheiden sich aus der Lösung reichliche gelblich-weifse Flocken ab, die nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol lange Nadeln bilden. Sie sind sublimirbar und haben genau die Zusammensetzung der Anisinsäure, die mit der Laurent'schen Draconsäure identisch ist :

	gefunden			At.	berechnet
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	63,05	63,22	63,28	16	63,15
Wasserstoff	5,31	5,15	5,10	8	5,26
Sauerstoff	31,64	31,63	31,61	6	31,59.

Die Bildung der Anisinsäure aus dem Anisylwasserstoff findet einfach durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff Statt; die Säure besitzt vollkommene Analogie mit der Salicylsäure; sie hat dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht wie das salicylsaure Methyloxyd.

Die Anisinsäure ist, wie die Salicylsäure, einbasisch; die anisinsauren Alkalien und Erden sind löslich und krystallisirbar; das Blei-, Quecksilber- und Silberoxydsalz ist unlöslich in kaltem, löslich in wenig heifsem Wasser; das Bleisalz fällt dabei wieder in glänzend weifsen Schuppen, das Silbersalz in feinen Nadeln heraus.

Das *Ammoniaksalz* bildet grofse, dem Kochsalz ähnliche Würfel, die an der Luft ihren Glanz verlieren. Seine Zusammensetzung ist:

	gefunden		At.	berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	56,65	56,51	16	56,81
Wasserstoff	6,66	6,69	11	6,51
Stickstoff	—	8,13	1	8,28
Sauerstoff	—	—	6	28,40.

Das *anisinsaure Aethyloxyd*, durch Destillation einer mit salzsaurem Gas gesättigten Lösung der Säure in absolutem Alkohol erhalten, ist eine farblose, aromatisch schmeckende, nach Anisöl riechende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser und bei 250 — 255° siedet. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, unveränderlich in verschlossenen Gefäfsen. Durch siedende Kalilauge wird er in Alkohol und in Anisinsäure zerlegt. Chlor, Brom und Salpetersäure zersetzen ihn ebenfalls.

Aus seiner Lösung in Ammoniak scheidet sich, nach einiger Zeit, ein krystallisirter Körper ab, der wahrscheinlich *Anisamid* ist. Die Zusammensetzung stimmt mit der früheren Analyse *) :

	gefunden		At.	berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	66,51	66,61	20	66,70
Wasserstoff	6,79	6,74	12	6,67
Sauerstoff	26,70	26,65	6	26,63.

Anisinsaures Methyloxyd. — Unterwirft man 2 Thl. Holzgeist, 1 Thl. krystallisirte Anisinsäure und 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure der Destillation, so geht anfangs Holzgeist, dann ein schweres, bald fest werdendes Oel über, das nach dem Waschen mit kohlensaurem Natron, Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether weifse glänzende Schuppen von anisinsaurem Methyloxyd darstellt. Es schmilzt bei 46 — 47°, destillirt ohne Veränderung und löst sich nicht in Wasser. Es riecht schwach nach Anisöl, schmeckt brennend. Mit Kali und Natron geht es keine Verbindungen ein, wodurch es sich von dem salicylsauren Methyloxyd unterscheidet. Gegen Kalilauge, Chlor, Brom, Salpetersäure und Ammoniak verhält es sich dem anisinsauren Aethyloxyd analog. Seine Zusammensetzung ist :

	gefunden			At.	berechnet
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	64,94	64,87	64,78	18	65,05
Wasserstoff	6,11	6,13	5,93	10	6,02
Sauerstoff	28,95	29,00	29,29	6	28,97.

Einwirkung von Brom auf Anisinsäure. — Giefst man Brom auf gepulverte Anisinsäure, so erhitzt sich die Masse unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff. Das röthlichgelbe Product setzt, nach dem Waschen mit Wasser und Auflösen in Alkohol, Krystallnadeln ab, die durch Pressen zwischen Fliefs-

*) Diese Annal. Bd. XLI S. 69.

papier und Umkrystallisiren völlig weifs werden. Die so erhaltene *Bromanisinsäure* schmilzt bei etwa 204°, ist nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; sie bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche, krystallisirbare Salze.

Sie ist unzersetzt für sich destillirbar, mit Kalk destillirt liefert sie, wie ihre alkalischen Salze, kohlensaures Alkali im Rückstand und ein bromhaltiges Product von unten folgender Zusammensetzung. — Die Zusammensetzung der Säure ist :

	gefunden			At.	berechnet
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	41,62	41,74	41,76	16	41,92
Wasserstoff	3,26	3,13	3,06	7	3,05
Brom	—	34,21	34,32	1	34,06
Sauerstoff	—	—	—	6	20,97.

Diese Verbindung ist demnach isomer mit dem bromsalicylsauren Methylen.

Das ölartige Product, das durch Destillation des bromanisinsauren Kalis entsteht, hat nach C. folgende Zusammensetzung :

	gefunden	At.	berechnet
Kohlenstoff	49,16	14	48,73
Wasserstoff	3,69	7	3,55
Brom	39,15	1	39,59
Sauerstoff	8,07	2	8,13.

Es ist diefs die Formel des Bromanisols.

Einwirkung von Chlor auf Anisinsäure. — Bringt man gepulverte Anisinsäure in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche, so wird das Gas absorbirt, unter Bildung von Salzsäure. Das mit Wasser gewaschene Product liefert durch Krystallisation aus Alkohol feine, glänzende Nadeln von Chloranisinsäure, die sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Säure schmilzt bei etwa 176°, destillirt ohne Veränderung, löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure und bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche und krystallisirbare

Salze. — Bei der trocknen Destillation liefert das chloranisinsaure Kali ein chlorhaltiges Liquidum, das wahrscheinlich Chloranisol ist. Die Analyse der Säure gab :

	gefunden I.	gefunden II.	At.	berechnet
Kohlenstoff	51,42	51,51	16	51,61
Wasserstoff	3,86	3,88	7	3,76
Chlor	—	18,98	1	18,81
Sauerstoff	—	—	6	25,82.

Die Verbindung ist isomer mit dem chlorsalicylsauren Methyloxyd, es ist der schon von Laurent als Chlordraconsäure beschriebene Körper.

Einwirkung von Brom auf Anisinsäure. — Giefst man Brom tropfenweise auf wasserfreien Anisinäther, so entwickelt sich Bromwasserstoff und die ganze Masse wird fest. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product, der *Bromanisinäther*, bildet lange glänzende Nadeln, die sich nicht in Wasser lösen und durch heifse Kalilauge in Alkohol und Bromanisinsäure zerlegt werden. Die nämliche Verbindung erhält man auch durch Einleiten von salzsaurem Gas in eine Auflösung von Bromanisinsäure in absolutem Alkohol. Die Analyse gab :

	gefunden I.	gefunden II.	At.	berechnet
Kohlenstoff	46,46	46,57	20	46,68
Wasserstoff	4,35	4,40	11	4,28
Brom	—	30,54	1	30,40
Sauerstoff	—	—	6	18,64.

Der auf gleiche Weise dargestellte *Chloranisinäther* krystallisirt in glänzenden Nadeln. Seine Zusammensetzung ist :

	berechnet	At.	gefunden
Kohlenstoff	55,93	20	56,07
Wasserstoff	5,07	11	5,14
Chlor	16,22	1	16,36
Sauerstoff	22,78	6	22,43.

Nitranisinäther. — Die Anisinsäure löst sich in concentrirter Salpetersäure in der Wärme, indem sie 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Untersalpetersäure austauscht. Leitet man salzsaures Gas bis zur Sättigung durch die Lösung der Nitranisinsäure in absolutem Alkohol, unter Erwärmung auf 60 — 70° und vermischt dann mit Wasser, so erhält man voluminöse gelbliche Flocken, die nach dem Waschen mit ammoniakhaltigem und reinem Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol grofse, glänzende Tafeln von Nitranisinäther bilden, die bei 98 — 100° schmelzen, sich nicht in Wasser lösen und durch weingeistige Kalilauge in Nitranisinsäure und Alkohol zerlegt werden. Brom zersetzt diese Verbindung nicht.

Mischt man gleiche Theile Anisinäther und rauchende Salpetersäure, so löst sich der Aether völlig auf; Wasser scheidet nun flockigen Nitranisinäther ab, der nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften des vorhergehenden hat.

Seine Zusammensetzung ist :

	gefunden		At.	berechnet
	I.	II.		
Kohlenstoff	53,09	53,15	20	53,33
Wasserstoff	5,19	5,12	11	4,88
Stickstoff	—	6,14	1	6,22
Sauerstoff	—	—	10	35,57.

Gegen das anisinsaure Methyloxyd verhalten sich Chlor, Brom und Salpetersäure ebenso, wie gegen das Aethyloxydsalz.

Das *bromanisinsaure Methyloxyd* krystallisirt in kleinen, durchsichtigen Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, schwerer löslich in Aether. Man erhält diese Verbindung auch, indem man Bromanisinsäure in wasserfreiem Holzgeist mit wenig concentrirter Schwefelsäure ¼ Stunde im Wasserbade erhitzt und mit 3 — 4 Vol. Wasser vermischt.

Die Analyse gab :

	gefunden	At.	berechnet
Kohlenstoff	44,27	18	44,44
Wasserstoff	3,81	9	3,70
Brom	32,26	1	32,09
Sauerstoff	19,66	6	19,77.

Das *nitranisinsaure Methyloxyd* erhält man durch Kochen der Säure mit einem Gemenge von Schwefelsäure (von 66°) und Holzgeist, oder durch Auflösen von ameisensaurem Methyloxyd in rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser. Es bildet grofse gelbliche Blätter, von dem Aussehen des nitranisinsauren Aethyloxyds. Es schmilzt bei 100° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur. Die Analyse gab :

	gefunden		At.	berechnet
Kohlenstoff	51,76	51,94	18	52,17
Wasserstoff	4,46	4,42	9	4,34
Stickstoff	—	6,93	1	36,76
Sauerstoff	—	—	10	36,73.

Untersuchungen über eine neue Reihe Sauerstoff-, Schwefel-, Wasserstoff- und Stickstoffhaltiger Säuren;
von *E. Fremy.*

In dieser Abhandlung werden die Haupteigenschaften einer neuen Klasse von chemischen Verbindungen beschrieben, welche ich *Schwefelstickstoffkörper* (corps sulfazotés) nenne und die Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff enthalten. In einer vorläufigen Mittheilung hatte ich schon die Zusammensetzung einiger Salze angegeben, die bei Einwirkung von schwefliger und salpetriger Säure auf Basen entstehen. Seit dieser Zeit haben

meine Untersuchungen sich sehr ausgedehnt und die vorliegende Arbeit umfafst eine Reihe neuer Thatsachen, die mir der Aufmerksamkeit der Chemiker nicht unwerth scheinen.

Bekanntlich bestehen die organischen Verbindungen aus Kohlenstoff, vereinigt mit drei anderen Elementen, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Es war von grofsem Interesse, eine Reihe von Körpern, analog den organischen Substanzen zu erzeugen, in welchen der Kohlenstoff durch ein anderes Element ersetzt seyn würde. Ich glaube diesen Zweck meiner Arbeit vollständig erreicht zu haben.

Ich werde darthun, dafs der Schwefel, wie der Kohlenstoff, in vielen Verhältnissen sich mit Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu neuen chemischen Verbindungen vereinigen kann, die ich *corps sulfazotés* nenne und die eine gewisse Analogie mit den organischen Substanzen darbieten.

Die Schwefelstickstoffkörper können neutraler oder saurer Natur seyn; in dieser Abhandlung kommen nur die in Betracht, die sich mit Basen verbinden, folglich saure Eigenschaften besitzen. Da ich die Elemente der Schwefelstickstoffkörper zu einem einzigen Molekül vereinigen wollte, so mufste ich die wechselseitige Einwirkung der Säuren des Schwefels auf die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in Betracht ziehen. Diese Reaction wurde schon wiederholt studirt; auf ihr beruht die gegenwärtige Schwefelsäurefabrikation; sie gab Veranlassung zur Entdeckung der nitroschwefelsauren Salze durch Pelouze.

Unter den verschiedenen Umständen, welche die Bildung der Schwefelstickstoffkörper bedingen, ist ohne Zweifel die Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrigsaure Alkalien einer der sonderbarsten. Indem ich dieses Verhalten verfolgte, fand ich eine grofse Zahl von Schwefelstickstoffsalzen und einen Wechsel von Reactionen, wovon die Mineralchemie nur wenige Beispiele besitzt.

Leitet man einen Strom von schwefliger Säure in eine Auflösung von salpetrigsaurem Kali, so erhält man nicht, wie man erwarten könnte, ein Gemenge von schwefligsaurem und salpetersaurem Kali; die Elemente der schwefligen und salpetrigen Säure, so wie die des Wassers verbinden sich, bei Gegenwart der Base, zu einer Reihe von quaternären Säuren, deren Zusammensetzung wechselt, je nach den Mengen von schwefliger und salpetriger Säure, die zusammentreten. Wenn ich noch hinzufüge, dafs jedes Salz, welches hierdurch entsteht, durch chemische Agentien analog den organischen Verbindungen modificirt und in neue Schwefelstickstoffsalze umgewandelt werden kann, die ebenso durch die Regelmäfsigkeit ihrer Krystallformen, als durch ihr chemisches Verhalten ausgezeichnet sind, so glaube ich die Aufmerksamkeit der Chemiker genügend auf die zu beschreibenden Körper gelenkt zu haben.

Da die Regeln der Nomenclatur zur Benennung der Schwefelstickstoffkörper ganz ungenügend waren, und da es im Augenblick sehr schwer war, eine auf ihre Zusammensetzung basirte Nomenclatur zu schaffen, so begnügte ich mich damit, ihnen leicht auszusprechende Namen zu geben, die immer an die Gegenwart von Schwefel und Stickstoff als Bestandtheile erinnern.

Allgemeines über die Entstehung der Schwefelstickstoffsalze.

Als ich bei meinen Untersuchungen über die Metallsäuren, die Haupteigenschaften einer neuen Klasse von Salzen, der osmigsauren nämlich, studirte, fand ich, dafs diese mit schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen Doppelverbindungen bilden, die die Elemente der osmigen und schwefligen Säure enthalten und in welchen die Haupteigenschaften beider Säuren maskirt waren.

Mischt man Auflösungen von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali, so trübt sich die Flüssigkeit fast augenblicklich, und

es scheiden sich schöne seidenglänzende Nadeln ab, die ich später als sulfammonsaures Kali beschreiben werde. Eine oberflächliche Untersuchung genügt, dieses Salz zu charakterisiren; man findet, dafs es weder das Verhalten der schwefelsauren, noch der schwefligsauren Salze zeigt; dagegen entsteht sogleich schwefelsaures Kali durch Oxydation mittelst Chlor oder Salpetersäure; in keinem Fall verhält es sich wie ein salpetersaures oder salpetrigsaures Salz, obwohl es Stickstoff enthält, denn unter gewissen Bedingungen entwickelt es rothe Dämpfe oder erzeugt Ammoniak. Es enthält selbst nach mehrtägigem Trocknen im leeren Raum nach Wasserstoff; dieser ist aber nicht als Wasser vorhanden, denn man erhält beim Erhitzen des sulfammonsauren Kalis Ammoniak.

Man ersieht hieraus, dafs das nadelförmige Salz, als Beispiel eines Schwefelstickstoffkörpers, vier Elemente, nämlich Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff enthält. Die Körper, woraus es entstand, Wasser, schweflige und salpetrige Säure haben ihre Haupteigenschaften ganz eingebüfst, sie haben sich zu einem Molecül einer quaternären Säure gruppirt.

Als ich erkannt hatte, dafs schweflige und salpetrige Säure bei Gegenwart von Kali sich zu sulfammonsaurem Salz vereinigen können, vermuthete ich, dafs beide Säuren unter sich in verschiedenen Verhältnissen auch verschiedene, aber ähnliche Säuren bilden würden. Diefs findet auch wirklich Statt; bei sorgfältiger Untersuchung des Verhaltens der schwefligen Säure gegen salpetrigsaure Salze, entdeckte ich eine zahlreiche Klasse von neuen Salzen. Das nachstehende Verfahren lieferte mir mit Leichtigkeit die ganze Reihe der Schwefelstickstoffsalze.

Ich stelle zuerst salpetrigsaures Kali dar, durch vorsichtiges Glühen von Salpeter, oder besser, durch Einleiten des, sich bei Auflösung von Stärke in Salpetersäure entwickelnden, Gases in concentrirte Kalilauge; wenn die Base gesättigt ist, wird die

Flüssigkeit durch Zusatz von Kali alkalisch gemacht und schweflige Säure eingeleitet. Man sieht, dafs bei dieser Operation eine constante Menge von salpetrigsaurem Salz mit stets wachsenden Verhältnissen von schwefligsaurem Salz in Berührung kommt. Die beiden Säuren treten dann zur Bildung einer Reihe von Schwefelstickstoffsalzen zusammen, die unter sich in ihrem Verhalten, ihrer Zusammensetzung und ihrer Krystallform verschieden sind. Ich habe öfters versucht, Schwefelstickstoffsalze auf umgekehrtem Wege, durch Behandlung eines schwefligsauren Salzes mit salpetriger Säure, darzustellen; ich erhielt zwar einige derselben, aber es ist schwierig, die Entwickelung der salpetrigen Säure zu leiten, die aufserdem von Stickoxyd und Salpetersäure begleitet ist; ein geringer Ueberschufs von salpetriger Säure endlich zersetzt sogleich die schon gebildeten Schwefelstickstoffsalze. Aus diesen Gründen habe ich der ersteren Methode den Vorzug gegeben. Ich trug immer Sorge, in der Flüssigkeit einen grofsen Ueberschufs von Alkali zu lassen, da einerseits überschüssige Säure die Salze immer zersetzt und andererseits die Base die schon gebildeten Salze niederschlägt.

Ich fand ferner, dafs die Schwefelstickstoffsalze sich nicht mit allen Basen erzeugen. Einige, wie Kali, bedingen die Vereinigung der Säuren in vielen Verhältnissen, andere, wie Ammoniak, Kalk u. s. w., bilden nur einige Gruppen. Mit Natron läfst sich in keinem Fall ein Schwefelstickstoffsalz darstellen; man erhält nur Gemenge von schwefligsauren und salpetrigsauren Salzen. — Das Kali hat dagegen eine grofse Neigung zur Bildung dieser Salze; die Kalisalze sind im Allgemeinen ziemlich beständig und lassen sich durch Krystallisation rein erhalten.

Man kann die Reihe von Säuren, welche in obiger Weise sich bilden, so darstellen :

$$SO_2, NO_3, H_3 O_3 = S N H_3 O_8$$
$$2 SO_2, NO_3, H_3 O_3 = S_2 N H_3 O_{10}$$
$$3 SO_2, NO_3, H_3 O_3 = S_3 N H_3 O_{12}$$
$$4 SO_2, NO_3, H_3 O_3 = S_4 N H_3 O_{14}$$
$$5 SO_2, NO_3, H_3 O_3 = S_5 N H_3 O_{16}$$
$$6 SO_2, NO_3, H_3 O_3 = S_6 N H_3 O_{18}$$
$$7 SO_2, NO_3, H_3 O_3 = S_7 N H_3 O_{20}$$
$$8 SO_2, NO_3, H_3 O_3 = S_8 N H_3 O_{22}.$$

Einige Säuren aus dieser Reihe erhielt ich in Verbindung mit Kali; die Existenz derjenigen, die ich nicht isoliren konnte, scheint mir wahrscheinlich. Das erste Salz, welches sich bei Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali niederschlägt, ist das

Sulfazinsaure Kali (sulfazate de potasse). — Zur Gewinnung dieses Salzes löste ich etwa 500 Grm. Kalihydrat (durch Alkohol gereinigt) in wenig Wasser, sättigte beinahe mit salpetriger Säure (aus Stärke und Salpetersäure) und fügte nun noch 200 Grm. Kalihydrat zu. In dieses Gemenge wurde nun schweflige Säure geleitet, wobei sich die Flüssigkeit stark erhitzt und lange Zeit keine Krystalle absetzt. Es tritt nun ein Zeitpunkt ein, wo die Auflösung sich trübt, dick wird und viele seidenglänzende Nadeln von sulfazinsaurem Kali absetzt. Dieses Salz ist wenig löslich in einer alkalischen Flüssigkeit und verursacht ein Erstarren derselben. Man darf es zur Trennung von der Mutterlauge nicht auf Papier werfen, da das freie Alkali die organische Materie zerstört; man filtrirt durch sehr feine Leinwand, prefst das Salz sehr stark aus und wiederholt diefs zuletzt zwischen vielfach gelegtem ungeleimtem Papier, bis dieses nicht mehr feucht wird. Man trocknet das so gereinigte Salz im leeren Raum.

Die Mutterlaugen geben, von neuem mit schwefliger Säure behandelt, wiederholt sulfazinsaures Kali; man mufs nur von Zeit

zu Zeit Kalistücke in die Flüssigkeit werfen. Das Salz läfst sich nur auf die obige Weise reinigen.

Es ist weifs, seidenglänzend, asbestartig, leicht löslich in Wasser und daraus krystallisirbar. Es zersetzt sich indessen beim Auflösen in Wasser sogleich unter Bildung von sulfazinig- und sulfazotinsaurem Kali. Das sulfazinsaure Kali darf, wenn es krystallisiren soll, nur in einer stark alkalischen Flüssigkeit aufgelöst werden; es bildet alsdann schöne durchsichtige, oft 1 Decimeter lange Nadeln, ähnlich dem Schwefelcyankalium. Bisweilen tritt indessen, auch bei viel Alkaliüberschufs, eine partielle Zersetzung des Salzes ein. In Alkohol und Aether ist es unlöslich; die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt äufserst kaustisch.

Bei der Analyse des Salzes wurde das Kali durch Glühen mit überschüssiger Schwefelsäure als schwefelsaures Kali, — der Schwefel als schwefelsaurer Baryt, nach der Oxydation mit Salpetersäure, Chlor, oder vorzugsweise mittelst Salpeter und kohlensaurem Natron, — der Wasserstoff durch Glühen mit Kupferoxyd in einer Verbrennungsröhre, die im vorderen Theil mit viel reinem metallischem Kupfer angefüllt war, — der Stickstoff nach gewöhnlicher Methode in Gasform bestimmt.

Die Analyse des sulfazinsauren Kalis gab:

	berechnet	gefunden				
S_4	19,20	18,8	20,32	—	—	—
N	4,22	4,79	5,02	—	—	—
H_3	0,89	0,7	0,9	1,17	—	—
3 KO	42,25	42,73	42,60	41,48	42,23	41,96
O_{14}	33,24	—	—	—	—	—

$= S_4\ N\ H_3\ O_{14} + 3\ KO = 4\ SO_2,\ NO_3,\ H_3\ O_3,\ 3\ KO.$

Das sulfazinsaure Kali ist nicht, wie ich mich überzeugt habe, das erste Salz, das sich bei der Einwirkung der schwefligen

Säure auf das salpetrigsaure Kali bildet; allein die ihm vorhergehenden Salze (mit 1, 2 und 3 At. SO_2) sind sehr leicht löslich in Wasser und scheiden sich nicht ab. Auf umgekehrtem, später zu erwähnendem Wege, erhielt ich jedoch das Salz :

$$3\ SO_2,\ NO_3,\ 3\ HO,\ 3\ KO.$$

Erhält man eine Auflösung von sulfazinsaurem Kali längere Zeit im Sieden, so wird die stark alkalische Flüssigkeit neutral, selbst schwach sauer. Sie enthält dann nur schwefelsaures Kali und Ammoniak als Endproducte; es entwickelt sich hierbei Sauerstoffgas :

$$S_4\,N\,H_3\,O_{14},\ 3\,KO + 3\,HO = 3\ (SO_3,\ KO) + SO_3,\ N\,H_4\,O + O_2.$$

Die Umwandlung in schwefelsaures Kali und Ammoniak. unter Einflufs des Wassers, ist gewissermafsen die Haupteigenschaft der Schwefelstickstoffsalze. Diese Zersetzung zeigt, wie z. B. bei der Sulfazinsäure, bis zu einem gewissen Grad, dafs der Stickstoff darin nicht in der Form von salpetriger Säure vorhanden ist, sofern sich hierbei Ammoniak erzeugt durch blofse Einwirkung von siedendem Wasser.

Das krystallisirte sulfazinsaure Kali zersetzt sich beim Erhitzen rasch in rückbleibendes schwefelsaures Kali und in schweflige Säure, Ammoniak und rothe Dämpfe, die entweichen. Mit verdünnten Säuren scheint keine augenblickliche Zersetzung einzutreten; concentrirte Säuren zerlegen es in entweichende rothe Dämpfe und in schwefelsaures Kali und Ammoniak. Der Stickstoff des Salzes bildet demnach, je nach den zersetzenden Einflüssen, bald Ammoniak, bald Stickoxyd.

Das Verhalten des sulfazinsauren Kalis gegen Metalloxydsalze zeigt deutlich, dafs die Sulfazinsäure nur bei Ueberschufs an Kali bestehen kann; giefst man eine Lösung von sulfazinsaurem Kali in ein Baryt-, Strontian- oder jedes andere Metalloxydsalz, so werden die Oxyde gefällt und die Flüssigkeit enthält die Zersetzungsproducte des Kalisalzes. Es war defshalb

nicht möglich, durch Wechselzersetzung dem Kalisalz correspondirende sulfazinsaure Verbindungen darzustellen.

Behandelt man das Kalisalz mit Weinsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure, so trennen sich die Elemente der Sulfazinsäure in Schwefelsäure, Ammoniak und Stickoxyd.

Durch Behandeln von anderen löslichen salpetrigsauren Salzen mit schwefliger Säure erhält man zwar Schwefelstickstoffsalze; ihre Zusammensetzung entspricht aber nicht dem sulfazinsauren Kali.

Die Sulfazinsäure ist demnach ein auffallendes Beispiel einer Säure, die einerseits nicht isolirt werden kann und die anderseits nur bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses einer energischen Base, wie Kali, existirt. Dieses Verhalten, das wir überdiefs fast bei allen Schwefelstickstoffsäuren wieder finden, erklärt sich leicht, wenn man erwägt, dafs es der ganzen Energie des Kalis bedarf, um vier Elemente in einem einzigen Molecül zusammenzuhalten, die sich in verschiedenen Weisen zu einfacheren und beständigeren Verbindungen, wie schweflige Säure, Schwefelsäure, Stickoxyd, Untersalpetersäure, Salpetersäure und Ammoniak, gruppiren können. Man wird auch, im Verfolg dieser Arbeit, immer bemerken, dafs die Schwefelstickstoffsäuren oder ihre Salze sich total oder nur partiell zersetzen, wenn man sie Einflüssen unterwirft, welche die Bildung einiger stabilerer Verbindungen bedingen. Diese Beweglichkeit verleiht dem Studium dieser Verbindungen ein grofses Interesse.

Die Sulfazinsäure ist dreibasisch, wenn man ihr Kalisalz als ein neutrales betrachtet.

Einwirkung von kaltem Wasser auf sulfazinsaures Kali. — Alle Schwefelstickstoffsalze verwandeln sich beim Kochen mit Wasser in schwefelsaure Metalloxyde und schwefelsaures Ammoniak; sie entwickeln hierbei Sauerstoff, wenn ihr Atom mehr davon enthält, als zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure nothwendig ist. Behandelt man aber ein Schwefelstickstoffsalz

mit kaltem Wasser, so entstehen neue Schwefelstickstoffsalze, sey es durch einfache Spaltung, oder durch Abgabe einer gewissen Menge von Schwefel, der in schweflige Säure oder Schwefelsäure übergeht.

Beim freiwilligen Verdampfen einer Lösung von sulfazinsaurem Kali in kaltem Wasser bilden sich zwei Salze, von denen das eine in grofsen rhomboëdrischen Krystallen anschiefst — *basisch-sulfazotinsaures Kali* —, das andere — *sulfazinigsaures Kali* — bleibt in Auflösung :

$$2\,\underbrace{(S_4\,N\,H_3\,O_{14},\ 3\,KO)}_{\text{sulfazinsaures Kali.}} = \underbrace{S_3\,N\,H_3\,O_{12},\,3\,KO}_{\text{sulfazinigsaur. Kali.}} + \underbrace{S_5\,N\,H_3\,O_{16},\,3\,KO}_{\text{sulfazotinsaur. Kali.}}$$

Sulfazinigsaures Kali. — Es ist, bei der vorstehenden Zersetzung, gemengt mit basischem, sulfazotinsaurem Kali, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Beim freiwilligen Verdampfen der freies Alkali enthaltenden Lösung setzt sich zuerst letzteres Salz ab, aus den Mutterlaugen krystallisirt nach und nach das sulfazinigsaure Salz in weifsen Warzen. Es ist weifs, reagirt stark alkalisch und löst sich weder in Alkohol noch in Aether. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden
S_3	15,93	16,27
N	4,67	5,22
H_3	0,99	1,11
3 KO	46,73	45,97
O_{12}	31,68	—

$= S_3\ N\ H_3\ O_{12},\ 3\ KO$. — Von dem ihm ähnlichen sulfazinsauren Kali unterscheidet es sich leicht dadurch, dafs es durch verdünnte Säuren sogleich unter Entwickelung von rothen Dämpfen zerlegt wird, was mit ersterem nicht der Fall ist.

Das sulfazinigsaure Kali widersteht unter allen Schwefelstickstoffsalzen der Einwirkung des Wassers am längsten. Beim Kochen seiner Lösung verwandelt es sich indessen vollständig

in schwefelsaures Kali und Ammoniak, unter Entwickelung von Sauerstoff:

$$S_3\ N\ H_3\ O_{13},\ 3\ KO = 3\ (SO_3,\ KO) + NH_3 + O_3.$$

Beim Erhitzen des krystallisirten Salzes entwickeln sich rothe Dämpfe und wenig Ammoniak. Diese Reactionen zeigen, dafs der Stickstoff dieses Salzes eine gewisse Neigung hat, in Stickoxyd oder Untersalpetersäure überzugehen, und dafs die salpetrige Säure in der Gruppirung der sulfazinigen Säure nicht ganz untergegangen ist. Bei den anderen Schwefelstickstoffsalzen bemerkt man, dafs in dem Maſse, als der Schwefelgehalt wächst, der Stickstoff nicht mehr in der Form von Stickstoff sondern als Ammoniak austritt.

Durch Metallsalze wird das sulfazinigsaure Kali, ähnlich dem sulfazinsauren, zersetzt; ebensowenig läfst sich die Säure isolirt abscheiden. Das Molekül $S_3\ N\ H_3\ O_{12}$, welches ich *sulfazinige Säure* (acide sulfazeux) nenne, existirt demnach nur in Verbindung mit 3 Aeq. Kali; es zerfällt, wenn man dem Salz eine gewisse Menge der Basis entzieht oder wenn man das Kali durch eine schwächere Base zu ersetzen versucht.

Durch Wasser wird das sulfazinigsaure Kali zerlegt, wobei sich ein neues Schwefelstickstoffsalz zu erzeugen scheint. Die Spaltung geht wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\ (S_3\ N\ H_3\ O_{12},\ 3\ KO) = S_2\ N\ H_3\ O_{10},\ 3\ KO + S_4\ N\ H_3\ O_{14},\ 3\ KO$$

vor sich, wobei, wie ersichtlich, sulfazinsaures Kali und ein neues Salz, $S_4\ N\ H_3\ O_{14}$, 3 KO, entsteht, welches das zweite in der oben aufgeführten Reihe seyn würde.

Metasulfazotinsaures Kali. — Mit diesem Namen bezeichne ich ein Salz, das sich oft bildet, wenn man schweflige Säure in eine Auflösung von salpetrigsaurem Kali von mittlerer Concentration leitet. Es tritt dann ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen, kleister- oder dem pectinsauren Kali ähnlichen Gallerte erstarrt. Dasselbe Salz erhält man auch durch Kochen einer Auflösung von sulfazinsaurem Kali oder

öfters, wenn man Auflösungen von sulfazinigsaurem und sulfazinsaurem Kali mischt. — Es ist nicht krystallisirbar, erstarrt aber mit viel Wasser gallertartig; es löst sich nicht in Alkohol und Aether. Durch starkes Pressen verwandelt es sich in eine durchsichtige wachsähnliche Masse. Die Analyse gab:

	berechnet	gefunden			
S_7	17,16	16,74	16,74	—	—
N_2	4,31	4,81	—	—	—
H_8	1,21	1,00	—	—	—
O_{28}	34,17	—	—	—	—
6 KO	43,15	41,79	42,40	42,80	42,84

$= S_4\,N\,H_3\,O_{14}, 3\,KO + S_3\,N\,H_3\,O_{12}, 3\,KO + 2\,HO$, wonach das Salz eine Doppelverbindung von gleichen Aequivalenten sulfazinigsaurem und sulfazinsaurem Kali, mit 2 Aeq. Wasser, wäre. Mit verdünnten Säuren entwickelt es Stickoxyd, mit heifsem Wasser zerfällt es in die beiden letzteren Salze. Beim Erwärmen auf 50 — 60 verwandelt es sich in kleine, aber deutliche Krystalle von basischem sufazotinsaurem Kali, unter Abgabe eines Liquidums, welches sulfazinigsaures Kali enthält. Bei 250° wird es vollständig in schwefelsaures Kali zerlegt, unter Entwickelung von Ammoniak und schwefliger Säure. Durch Metallsalze wird es ebenfalls zersetzt. Die Abscheidung der reinen Säure gelingt ebenfalls nicht, da sie sich sogleich in Schwefelsäure und Stickoxyd zerlegt.

Basisch-sulfazotinsaures Kali. — Dieses Salz bildet sich, wie schon oben erwähnt, wenn man die beiden vorhergehenden Salze mit Wasser zusammenbringt. Will man indessen eine gröfsere Menge davon darstellen, so leitet man in eine concentrirte und stark alkalisch gemachte Lösung von salpetrigsaurem Kali so viel schweflige Säure, dafs die Flüssigkeit sulfazinsaures Kali absetzt, welches man an seiner Löslichkeit in reinem Wasser und Unlöslichkeit in einer alkalischen Flüssigkeit, sowie an seinem Seidenglanz leicht erkennt. Bei diesem Zeitpunkt setzt man der

Flüssigkeit gerade so viel Wasser zu, als zur Auflösung des sulfazinsauren Kalis nöthig ist und leitet von Neuem schweflige Säure zu, indem man Sorge trägt, dafs die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Die Auflösung erhitzt sich stark, trübt sich bald und läfst harte, glänzende Krystalle von basisch-sulfazotinsaurem oft in so reichlicher Menge fallen, dafs die Flüssigkeit erstarrt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus einer alkalischen Flüssigkeit. Es ist weifs, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Aether, schmeckt schwach ätzend, reagirt stark alkalisch und krystallisirt in grofsen rhomboidalen Prismen. Bei 140° zersetzt es sich noch nicht. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden			
S_3	21,89	22,18	22,10	22,09	21,99 *)
N	3,85	4,69	4,27	4,49	—
H_3	0,81	0,67	0,82	0,82	0,79
O_{16}	34,91	—	—	—	—
3 KO	38,54	38,88	38,68	38,17	38,23

$= S_5\ N\ H_3\ O_{16}$, 3 KO. Diese Formel unterscheidet sich von der des sulfazinsauren Kalis ($S_4\ N\ H_3\ O_{14}$, 3 KO) nur durch 1 Aeq. schwefliger Säure, welche erstere mehr enthält.

Verhalten des basisch-sulfazotinsauren Kalis in höherer Temperatur. — Die Krystalle behalten bei 140° noch ihre Durchsichtigkeit und verlieren nicht an Gewicht; zwischen 140 bis 160° werden sie matt, indem die Zersetzung beginnt. Bei 200° entweichen rothe Dämpfe, schweflige Säure und schwefligsaures Ammoniak, während immer ein Rückstand von saurem schwefelsaurem Kali bleibt. Diese Zersetzung geht rasch vor sich; sie ist in gewissem Grad analog der der picrin- oder indigsauren Salze.

---

*) Fünf weitere Schwefel- und zwei Wasserstoffbestimmungen gaben nahezu dieselben Zahlen.

Einwirkung der Säuren auf das basisch-sulfazotinsaure Kali. — Giefst man in eine heifse Lösung des Salzes concentrirte Säuren, so trennen sich die Elemente der Sulfazotinsäure; es entwickelt sich Stickoxyd. Sehr verdünnte oder schwache Säuren verwandeln dagegen das Salz, unter Entziehung eines Theils der Base, in eine neue Verbindung, die ich *neutrales sulfazotinsaures Kali* nenne.

Leitet man in eine Auflösung des basischen Salzes Kohlensäure, so wird diese langsam absorbirt; die Flüssigkeit setzt nach einer gewissen Zeit schöne Krystalle von neutralem Salz ab. Es bedarf etwa 2 — 3 Stunden, um 30 Grm. basisches Salz in dieser Weise in neutrales überzuführen. Schwefelwasserstoff verhält sich ganz wie Kohlensäure.

Schweflige Säure und Salzsäure, in richtigem Verhältnifs angewandt, erzeugen ebenfalls neutrales Salz; dieses wird aber durch einen Ueberschufs der Säuren zersetzt. Schwefelsäure verhält sich ebenso. — Salpetersäure zersetzt das basische Salz sogleich, ohne Bildung von neutralem; der Schwefel geht hierbei vollkommen in Schwefelsäure über, der Stickstoff entweicht grofsentheils als rothe Dämpfe.

Essigsäure eignet sich zur Darstellung des neutralen Salzes am besten; eine Auflösung des basischen Salzes läfst auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Essigsäure sogleich eine reichliche Krystallisation von neutralem Salz fallen. Die Auflösung des basischen Salzes mufs hierbei *kalt* seyn und die Essigsäure erst zugesetzt werden, wenn erstere anfängt zu krystallisiren; eine siedende Lösung wird durch Essigsäure sogleich unter Entwickelung von Stickoxyd zerlegt; es bleibt schwefelsaures Kali und -Ammoniak.

Neutrales sulfazotinsaures Kali. — Es bildet sich in folgenden Fällen:

1) Beim Behandeln des basischen Salzes mit einer schwachen oder hinreichend verdünnten stärkeren Säure. 2) Beim Zusatz

von einigen Metalloxydsalzen (essigsaures Bleioxyd oder Chlorbarium) zum basischen Salze; es fallen Doppelsalze von Kali und Bleioxyd, oder Kali und Baryt nieder, die weiter unten beschrieben sind; in der Lösung bleibt neutrales sulfazotinsaures Kali. 3) Durch Einleiten von schwefliger Säure in salpetrigsaures Kali; bei concentrirter und stark alkalischer Flüssigkeit erzeugt sich basisches, bei verdünnter schlägt sich neutrales Salz nieder. 4) Durch Kochen einer Auflösung des basischen Salzes bis zu dem Zeitpunkt, wo sie sauer wird.

Das neutrale, sulfazotinsaure Kali ist weifs, weniger löslich in Wasser als das basische, unlöslich in Alkohol; es krystallisirt sehr regelmäfsig in verlängerten Octaëdern; es verändert Pflanzenfarben nicht und schmeckt kaum merklich.

Seine Analyse gab:

	berechnet	gefunden			
S_4	23,81	24,2	—	—	—
N	4,19	4,526	4,577	4,577	4,513
H_3	1,47	1,76	1,94	—	—
O_{18}	42,63	—	—	—	—
2 KO	27,90	29,00	28,08	28,73	—

$= S_4\ N\ H_3\ O_{18},\ 2\ KO,\ 2\ HO$. — Es unterscheidet sich von dem basischen Salz nur durch 1 Aeq. Kali, welches durch 2 Aeq. Wasser ersetzt ist, von denen wahrscheinlich 1 Aeq. basisches, das andere Krystallisationswasser ist.

In Berührung mit überschüssigem Alkali verwandelt sich das neutrale Salz sehr leicht wieder in das basische; es erhitzt sich dabei stark und verliert seine Durchsichtigkeit.

Die Zusammensetzung der beiden Salze ist sowohl durch die Analyse, wie auch durch den Versuch festgestellt, sofern das basische Salz durch Säuren in neutrales und letzteres durch Kaliüberschufs wieder in basisches übergeführt werden kann.

Ich habe hier noch zu erwähnen, dafs die Worte *neutrale* und *basische Salze* nur die Reaction der beiden sulfazotinsauren

Kalisalze andeuten sollen; man könnte mit eben so viel Grund das basische ein *neutrales* und das neutrale ein *saures* Salz nennen. Die interessanten Betrachtungen Chevreul's über die Neutralität der Salze finden hier ihre Anwendung.

Das neutrale sulfazotinsaure Kali zersetzt sich bei 200°, wie alle Schwefelstickstoffsalze; es entsteht schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Ammoniak. Es zerlegt sich beim Sieden seiner Auflösung viel rascher, als das basische Salz, indem es sogleich sauer wird, unter Bildung von saurem, schwefelsaurem Kali und einem neuen Schwefelstickstoffsalz.

Das krystallisirte Salz wird, auch in gut verschlossenen Gefäfsen, undurchsichtig, indem es die weiter unten beschriebene Zersetzung erleidet. — Neutrale Bleioxyd-, Baryt- und Silberoxydsalze werden davon nicht gefällt; es unterscheidet sich hierdurch von dem basischen Salz. Verdampft man die mit diesen Metalloxydsalzen versetzte Auflösung, so krystallisiren beide Salze getrennt. Schwächere oder verdünnte Säuren zersetzen das neutrale Salz in der Kälte nicht; in der Wärme entwickeln sie Stickoxyd. Salpetersäure, selbst verdunnte, sowie Chlor, verwandeln den Schwefel in Schwefelsäure.

Verhalten von Metalloxydsalzen zu basisch-sulfazotinsaurem Kali. — Fast alle Metallsalze werden durch Lösungen des basischen Salzes reichlich gefällt; die Fällungen gaben bei der Analyse aber keine übereinstimmenden Resultate, zum Beweis, dafs sie bei dem Waschen eine partielle Zersetzung erleiden. Die Niederschläge sind im Allgemeinen in einem Ueberschufs des Schwefelstickstoffsalzes oder Metallsalzes löslich; sie correspondiren, wie mir approximative Analysen zeigten, in ihrer Zusammensetzung dem basischen Salze.

Giefst man in eine concentrirte und heifse Auflösung von basisch-sulfazotinsaurem Kali neutrales essigsaures Bleioxyd, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs des Kalisalzes wieder auflöst. Fügt man nun vom Bleisalz

tropfenweise zu, so trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und läfst ein krystallisirtes Salz fallen. Dieses Salz ist :

Sulfazotinsaures Kalibleioxyd. — Man erhält es auch durch vorsichtigen Zusatz von dreibasisch essigsaurem Bleioxyd zum basischen Kalisalz. Es ist weifs, krystallinisch, fast unlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Es wird durch Sieden mit Wasser zerlegt; in höherer Temperatur entwickelt es rothe Dämpfe und schweflige Säure; es bleibt ein Rückstand von schwefelsaurem Kali und -Bleioxyd. Auch durch Chlor wird es rasch zerlegt. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden			
S_{10}	14,31	15,9	15,7	15,7	15,3
N_2	2,52	3,56	3,4	—	—
H_4	0,53	0,42	0,43	—	—
O_{32}	27,44	—	—	—	—
6 KO	25,16	25,91	25,75	—	—
3 PbO	29,84	30,6	30,6	—	—

$= 2\ (S_5\ N\ H_2\ O_{16})$, 6 KO, 3 PbO. — Dieses Salz wäre demnach eine noch basischere Verbindung, als das Kalisalz, womit es dargestellt wurde. Wenn seine Formel richtig ist, so mufs bei seiner Bereitung Essigsäure frei werden, und da diese Säure mit einem Ueberschufs von basischem Kalisalz in Berührung kommt, so mufs neutrales sulfazotinsaures Kali entstehen. Diefs findet auch in der That Statt. Man kann auf diese Weise letzteres Salz in schönen Krystallen erhalten. Die Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds mit dem basischen Kalisalz geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$\underbrace{5\ (S_5\ N\ H_2\ O_{16},\ 3\ KO)}_{\text{basisch-sulfazotins. Kali}} + \underbrace{3\ (C_4\ H_3\ O_3,\ PbO)}_{\text{Bleizucker}} + 6\ HO$$

$$= \underbrace{3\ (C_4\ H_3\ O_3,\ KO)}_{\text{essigsaures Kali}} + \underbrace{2\ (S_5\ N\ H_2\ O_{16}),\ 6\ KO,\ 3\ PbO}_{\text{sulfazotinsaures Kalibleioxyd}}$$

$$+ 3\ (S_5\ N\ H_2\ O_{16},\ 2\ KO,\ 2\ HO).$$

Ein Ueberschufs von neutralem essigsaurem Bleioxyd trübt die Flüssigkeit nicht, da das neutrale sulfazotinsaure Kali, wie früher erwähnt, davon nicht gefällt wird.

Sulfazotinsaurer Kalibaryt. — Mit einem löslichen Barytsalz liefert das basisch-sulfazotinsaure Kali ein weifses, anfangs gallertartiges Salz, das beim gelinden Erwärmen der Flüssigkeit krystallinisch wird. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man, wie im vorhergehenden Fall, eine reichliche Krystallisation von neutralem sulfazotinsaurem Kali.

Das unlösliche Barytsalz wird rasch gewaschen und getrocknet, da es durch Wasser zerlegt wird. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden		
S_{10}	15,29	15,8	15,8	15,8
N_2	2,69	—	—	—
H_6	0,57	—	—	—
O_{32}	24,35	—	—	—
6 BaO	43,65	44,23	44,9	—
3 KO	13,45	13,91	—	—

$= 2\,(S_5\,N\,H_3\,O_{14})$, 6 BaO, 3 KO.

Dieses entspricht demnach genau dem Bleioxyddoppelsalz; das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff der Säure und der Basen ist in beiden Salzen dasselbe.

Barytwasser erzeugt in dem basisch-sulfazotinsauren Kali einen Niederschlag von gleicher Zusammensetzung mit dem Barytdoppelsalz.

Verhalten von basisch-sulfazotinsaurem Kali zu Strontian- und anderen Metalloxydsalzen. — Strontianwasser oder Strontiansalze werden sonderbarer Weise von basisch-sulfazotinsaurem Kali nicht gefällt. Ich schlage defshalb dieses Salz als Reagens zur Unterscheidung der Strontian- von den Barytsalzen vor, da es mir empfindlicher zu seyn scheint, als Kieselfluorwasserstoffsäure. — Kalksalze fällen das basische Kalisalz ebenfalls nicht.

Andere Metalloxydsalze, wie die des Mangans, Eisens, Kupfers u. s. w. geben Fällungen der Oxyde, während das basische Kalisalz in neutrales übergeht. — Das basisch-essigsaure Bleioxyd fällt das neutrale Kalisalz; es entsteht ein weifses, unlösliches, mit Wasser sich langsam zersetzendes Salz, dessen Analyse auf die Formel : S_4 N H_3 O_{16}, 5 PbO, KO deutet. Dieses wäre, verglichen mit den übrigen, ein basisches Salz. Auf Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd zu basisch-sulfazotinsaurem Kali erhält man ein Gemenge des oben beschriebenen krystallinischen Kali-Bleioxydsalzes mit dem letzteren.

Freiwillige Zersetzung der beiden sulfazotinsauren Kalisalze; ihr Verhalten zu Wasser. — Im vollkommen trocknen Zustande läfst sich das sulfazotinsaure Kali 2 — 3 Monate lang ohne Veränderung aufbewahren; später verlieren die Krystalle ihre Durchsichtigkeit, sie werden brüchig, mehlig und reagiren nun stark sauer, während sie vorher alkalisch waren. Mit dem neutralen Salz geht diese Veränderung schon in einigen Tagen vor sich.

In der organischen Chemie kennt man einige Körper, die sich in ähnlicher Weise zersetzen; das salpetrigsaure Aethvloxyd kann oft längere Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden; öfters zersetzt es sich aber auch schon nach einigen Tagen, unter Entwickelung von Stickox;dgas. Die schönsten Krystalle von sulfazotinsaurem Kali sah ich im Verlaufe meiner Arbeit einer ähnlichen Zersetzung unterliegen.

Heifses Wasser zerlegt diese Kalisalze ebenfalls. Das basische wird beim Sieden seiner Lösung zuerst neutral, dann sogleich sauer. Mit dem neutralen Salz geht diese Metamorphose viel rascher vor sich; man hat selbst besondere Vorsicht anzuwenden, dasselbe ohne theilweise Zersetzung in heifsem Wasser aufzulösen.

Wenn man die nach dem Sieden in kurzer Zeit sauer gewordene Auflösung des neutralen Salzes untersucht, so findet

sehr charakteristisch, denn auch die stärksten Säuren entwickeln mit Braunstein in der Kälte keinen Sauerstoff. Nur das Wasserstoffhyperoxyd verhält sich, nach den schönen Versuchen des Hrn. Thénard, der Sulfazidinsäure ähnlich.

Sulfazidinsaures Kali. — Man erhält es durch genaue Sättigung der Säure mit Kali. Es krystallisirt in regelmäfsigen sechsseitigen Blättern; es ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen in rückbleibendes, saures schwefelsaures Kali und in Ammoniak und Sauerstoff, die entweichen. Die Analyse gab:

	berechnet	gefunden
$\dot{S}_2$	21,10	21,75
N	9,31	9,5
H_3	1,96	1,5
O_7	36,69	—
KO	30,94	31,33

$= S_2\,N\,H_3\,O_7$, KO. — Es reducirt Silber-, Kupfer- und Goldsalze augenblicklich. Erhitzt man es mit überschüssigem Alkali, so entwickelt sich Ammoniak und reiner Sauerstoff.

Analog dem Wasserstoffhyperoxyd läfst sich das sulfazidinsaure Kali durch fein zertheilte Körper zerlegen, die offenbar nur durch ihre Gegenwart wirken. Löst man Krystalle des Salzes in kaltem, oder besser in lauem Wasser und bringt Braunstein hinein, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen von Sauerstoff.

Die Entstehung des sulfazidinsauren Kalis aus dem neutralen sulfazotinsauren erklärt sich aus der Gleichung:

$S_5\,N\,H_3\,O_{16}$, 2 KO, 2 HO $=$ 3 SO_3, KO, 2 HO $+$ $S_2\,N\,H_3\,O_7$, KO.

Man ersieht hieraus, dafs das neutrale sulfazotinsaure Salz, ohne Dazwischenkunft eines anderen Körpers, in saures schwefelsaures und in sulfazidinsaures Kali zerfallen kann. Diese Metamorphose geht, wie schon erwähnt, auch in verschlossenen Flaschen vor sich.

Die Formel der Sulfazidinsäure läfst sich auch durch $S_2O_7 + NH_3$ ausdrücken, wonach sie eine Verbindung von wasserfreiem Ammoniak mit einer Säure wäre, die reicher an Sauerstoff ist, als die Schwefelsäure. Das Zerfallen dieser Säure, unter allen Umständen, in Sauerstoff, Schwefelsäure und in Ammoniak, schiene diese Formel zu stützen, wenn uns Reactionen über die Gruppirung der Elemente überhaupt Aufschlufs geben könnten.

Sulfazidinsaures Natron und -Ammoniak krystallisiren nicht; die löslichen sulfazidinsauren Salze werden im Allgemeinen durch Metalloxydsalze nicht gefällt.

Sulfazidinsaurer Baryt. — Dieses Salz ist weifs, krystallinisch, kaum löslich in Wasser; es reagirt auf feuchtes Lackmuspapier alkalisch. Beim Erhitzen verzischt es rasch, unter Rücklassung von schwefelsaurem Baryt und Entwickelung von Sauerstoff und Ammoniakdämpfen. Es hat die Formel:

$$S_2\ N\ H_3\ O_7,\ 2\ BaO.$$

Verhalten von Oxydationsmitteln gegen die sulfazotinsaure Kalisalze. — Die Analogie der Schwefelstickstoffsalze mit organischen Verbindungen liefs mich vermuthen, dafs sie durch Oxydationsmittel in neue Verbindungen umgewandelt werden könnten. In dieser Absicht versuchte ich Chlor und Salpetersäure, mit welchen die Reaction indessen so energisch war, dafs sie immer eine vollkommene Zersetzung der Säure in Ammoniak, Stickoxyd und Schwefelsäure bedingte. Die Erscheinungen sind aber verschieden, wenn man ein Schwefelstickstoffsalz mit einem Körper behandelt, der seinen Sauerstoff langsam abgiebt, wie mit einem leicht reducirbaren Metalloxyd. Die Reaction geht dann leicht vor sich, die Producte treten successiv auf und können nach und nach isolirt werden.

Behandelt man eine Auflösung von basischem oder neutralem sulfazotinsaurem Kali mit Silberoxyd, so erwärmt sich die Flüssigkeit schwach und das Metalloxyd ist sogleich reducirt. Die vorher farblose Auflösung ist nun prächtig violettblau, ähnlich

dem gelösten übermangansauren Kali geworden. Genau dieselbe Reaction findet Statt, wenn man Bleisuperoxyd anwendet. Ich bemerkte öfters, dafs concentrirte Lösungen von basisch-sulfazotinsaurem Kali mit wenig Chlor sich färbten. — Die geringste Temperaturerhöhung, Gegenwart von Säuren oder organischen Materien, bedingen sogleich die Zersetzung der neuen, diese Färbung verursachende Säure, deren Kalisalz ich

Sulfazilinsaures Kali nennen werde. — Behandelt man Silberoxyd in der Kälte mit einer Lösung von neutralem sulfazotinsaurem Kali, so erhält man, wie schon erwähnt, eine sehr intensive violette Färbung; decantirt man zur Abscheidung des metallischen Silbers die Flüssigkeit, so setzt sich bald, unter Entfärbung, eine reichliche Krystallisation von gelbem, oft dem Jodblei ähnlichen, sulfazilinsauren Kali. Dieses Salz krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln; es löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen in lauem, mit schön violetter Farbe; beim Erkalten setzen sich wieder gelbe Nadeln ab. Es ist unlöslich in Alkohol. Seine Analyse gab :

	berechnet	gefunden	
S_4	22,51	23,5	—
N	4,95	5,07	—
H	0,35	0,66	0,57
O_{12}	39,18	—	—
2 KO	33,01	33,7	39,9

$= S_4\ N\ H\ O_{12},\ 2\ KO$. — Da dieses Salz nicht das einzige ist, welches bei der Einwirkung von Silberoxyd auf sulfazotinsaures Kali entsteht, so dient die nachstehende Gleichung nur dazu, die einfache Beziehung zwischen dem letzteren und dem sulfazilinsauren Kali festzustellen :

$$S_4\,N\,H_3\,O_{16},\ 2\,KO + AgO = Ag + SO_3,\ 4\,HO + S_4\,N\,H\,O_{12},\ 2\,KO.$$

Von dem Vorhandenseyn von freier Schwefelsäure in der Flüssigkeit, aus der das sulfazilinsaure Kali sich absetzt, habe ich mich öfters überzeugt.

Das sulfazilinsaure Kali ist, analog dem mangansauren oder eisensauren Kali, ein wenig beständiges Salz. Beim Erwärmen in einer Glasröhre zersetzt es sich, mit einer Art von Explosion, in saures schwefelsaures Kali, unter Entwickelung von Ammoniakdämpfen. Seine Auflösung entfärbt sich beim Sieden, wird stark sauer und geht in schwefelsaures Kali und -Ammoniak über, unter Entwickelung von Sauerstoff; ein Theil dieses Sauerstoffs wird oft von dem Wasser als Wasserstoffsuperoxyd zurückgehalten. Freie Alkalien machen das Salz beständiger; organische Materien zersetzen und entfärben es dagegen rasch. Eine Auflösung von sulfazilinsaurem Kali erzeugt, in Contact mit der Haut, sogleich den unangenehmen charakteristischen Geruch, den man auch mit eisensaurem und mangansaurem Kali bemerkt.

Das sulfazilinsaure Kali zersetzt sich von selbst in verschlossenen Gefäfsen unter Entwickelung von Stickoxyd; an der Luft wird es schnell sauer, unter Verlust seiner gelben Farbe.

Die Sulfazilinsäure konnte nicht isolirt werden, da das Kalisalz von allen Säuren sogleich unter Entwickelung von rothen Dämpfen und Sauerstoff zerlegt wird. Durch doppelte Zersetzung erhält man keine unlöslichen sulfazilinsauren Salze; die sich bildenden Niederschläge sind farblos und werden durch Waschen zersetzt.

Behandelt man sulfazotinsaures Kali mit einem Ueberschufs von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd, indem man die Reaction durch Siedhitze begünstigt, so wird das anfangs entstehende sulfazilinsaure Kali wieder zerstört, indem die Flüssigkeit sich entfärbt, und bei hinreichender Concentration setzt sie nun vollkommen weifse, sehr schöne Krystalle ab. Ich nenne dieses neue Salz

Metasulfazilinsaures Kali. — Es ist das Endproduct der Einwirkung von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd auf neutrales oder basisches sulfazotinsaures Kali. Es ist weifs, leicht löslich in Wasser, krystallisirt in schönen, sehr regelmäfsigen rhomboidalen

Prismen, die alle übrigen Schwefelstickstoffsalze an Schönheit übertreffen. Es besitzt fast keinen Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Seine Analyse gab:

	berechnet	gefunden	
S_6	23,24	23,5	23,3
N	3,41	3,42	3,549
H_3	0,72	1,2	1,11
O_{20}	38,54	—	—
3 KO	34,09	33,9	33,6

$= S_6\,N\,H_3\,O_{20},\,3\,KO$. — Die Bildung dieses und des vorhergehenden Salzes erklärt sich nun nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(S_5\,NH_3\,O_{16},3KO)}_{\text{basisch-sulfazotinsaures Kali}}+2\,AgO=\left\{\begin{array}{l}\underbrace{S_6\,N\,H_3\,O_{20},\,3\,KO}_{\text{metasulfazilins. Kali}}\\ \underbrace{S_4\,NHO_{12},2KO+KO,2HO}_{\text{sulfazilinsaures Kali.}}+2\,Ag\end{array}\right.$$

Das metasulfazilinsaure Kali ist sehr beständig, denn von siedendem Wasser wird es nur langsam zerlegt. Es verwandelt sich, ähnlich den anderen Schwefelstickstoffsalzen, beim Erhitzen in saures schwefelsaures Kali, unter Entwickelung von Ammoniak. Es ist isomorph mit dem basischen sulfazotinsauren Kali, auch ist es nur sehr schwierig davon zu trennen; diefs gelingt nur durch längeres Kochen des Salzes mit überschüssigem Bleisuperoxyd, um alles sulfazotinsaure Salz zu zersetzen.

Säuren scheinen das metasulfazilinsaure Kali nicht zu zerlegen; durch Kieselfluorwasserstoffsäure läfst sich die Metasulfazilinsäure daraus isolirt abscheiden, die aber nach einigen Augenblicken schon in Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniak und Sauerstoff zerfällt.

Von Salpetersäure wird das metasulfazilinsaure Kali nicht zersetzt; von allen Metalloxydsalzen bildet nur das basisch-essigsaure Bleioxyd eine unlösliche, basische Doppelverbindung damit, die aber im Wasser sich zersetzt.

Metasulfazotinsaures Kali. — Leitet man, bei der Darstellung des sulfazotinsauren Kalis, schweflige Säure in salpetrigsaures Kali, so ereignet es sich öfters, dafs die Flüssigkeit ein schuppiges, leicht zersetzbares Salz absetzt; dieses Salz ist metasulfazotinsaures Kali; es entsteht auch, wenn man Auflösungen von sulfazotinsaurem und sulfazinigsaurem Kali mischt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, reagirt stark alkalisch und hält sich nur in einer alkalischen Flüssigkeit; mit reinem Wasser zerfällt es in sulfazinigsaures und sulfazotinsaures Kali, welche sich, wie schon früher erwähnt, ebenfalls nachher zerlegen.

Von dem basisch-sulfazotinsauren läfst sich das metasulfazotinsaure Kali durch sein Verhalten gegen Säuren unterscheiden. Wenn man es mit einer selbst verdünnten Säure behandelt, so entwickelt sich in der Kälte Stickoxyd; das sulfazotinsaure Salz wird in gleichem Falle nicht zerlegt. Im Uebrigen verhält sich das Salz wie eine Verbindung von sulfazinigsaurem und sulfazotinsaurem Kali. Seine Analyse gab :

	berechnet	gefunden
S_8	18,94	18,6
N_2	4,11	3,5
H_8	1,16	1,2
O_{30}	34,64	—
6 KO	41,15	40,4

$$= S_8 N_2 H_6 O_{28}, 6 KO + 2 HO = \begin{cases} S_3 N H_3 O_{12}, 3 KO \\ S_5 N H_3 O_{16}, 3 KO, 2 HO. \end{cases}$$

Man kann demnach annehmen, dafs das sulfazinigsaure Kali als das erste krystallisirbare Salz, das bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf ein salpetrigsaures Salz auftritt, sich mit anderen Schwefelstickstoffsalzen zu wahren Doppelsalzen vereinigen kann, die nur in einer alkalischen Flüssigkeit, nicht aber in reinem Wasser bestehen können.

Das sulfazotinsaure Kali ist nicht das letzte, bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali entstehende

Salz; ein schon früher erwähntes und von mir zuerst gefundenes schliefst die Reihe der Schwefelstickstoffsalze. Es ist diefs das

Sulfammonsaure Kali. — Seine Zusammensetzung ist:

	berechnet	gefunden					
S_8	23,94	23,6	22,8	23,6	23,6	23,8	—
N	2,63	3,03	3,3	—	—	—	—
H_6	1,11	1,22	1,08	1,7	—	—	—
O_{25}	37,22	—	—	—	—	—	—
4 KO	35,10	34,4	34,5	34,0	34,0	34,3	34,5

$= S_8\ N\ H_3\ O_{22}$, 4 KO + 3 HO. — Dieses Salz enthält Krystallwasser, denn es verliert bei 140° im leeren Raum 5 pC. = 3 Aeq. Wasser. — Das wasserfreie sulfammonsaure Kali unterscheidet sich demnach von anderen Schwefelstickstoffsalzen durch die Elemente der schwefligen Säure und seinen Kaligehalt. Diefs erklärt leicht seine verschiedenen Bildungsweisen.

Es entsteht, wenn man Auflösungen von salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kali mischt, wo es sogleich in schönen seidenglänzenden Nadeln niederfällt. Diese Bildungsweise scheint mir vom Gesichtspunkt der chemischen Statik von Interesse zu seyn. Sie zeigt, dafs in der Mischung zweier Salze, die aufeinander einwirken können, aufser den von Berthollet beobachteten Erscheinungen, und die das Resultat des Austausches der Basen und Säuren sind, auch noch andere ganz verschiedener Art auftreten können, die von der Wirkung der Säuren aufeinander herrühren. Man mufs annehmen, dafs in einer Mischung zweier verschiedenen Salze, die Säuren derselben zu einer Doppelsäure zusammentreten können, die mit Basen Fällungen erzeugt, wie in der Mischung des schwefligsauren und salpetrigsauren Kalis. Gewifs hätte man a priori angenommen, dafs beide Salze, da ihre Base dieselbe ist, ohne Wirkung aufeinander seyen.

Ich werde demnach dem Berthollet'schen Gesetz folgende Betrachtung hinzufügen: Die Niederschläge, die in der Mischung zweier Salze entstehen, sind nicht nur das Resultat des Aus-

tausches der Säuren und Basen, sondern auch der Bildung neuer, aus den Säuren beider Salze bestehenden Säuren, die schwerlösliche Salze bilden können.

Das sulfammonsaure Kali entsteht auch, wenn man schwefligsaures Kali mit den vorhergehenden Schwefelstickstoffsalzen mischt; nur mit metasulfazilinsaurem Kali erzeugt es sich nicht; dieses letztere läfst sich auch nicht als sulfammonsaures Kali minus schwefliger Säure und Kali betrachten.

Zur Gewinnung gröfserer Mengen von sulfammonsaurem Kali verdünnt man salpetrigsaures Kali mit so viel Wasser, dafs das sulfazinsaure und basisch-sulfazotinsaure Kali gelöst bleibt; man leitet alsdann einen raschen Strom schwefliger Säure ein, wo die Flüssigkeit bald eine reichliche Krystallmasse von sulfammonsaurem Kali absetzt. Es kann, da es kaum löslich ist, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen werden. Nach starkem Pressen und Trocknen im leeren Raum, stellt es weifse, feine glänzende Nadeln dar, ähnlich dem aus Schwefelsäure krystallisirten Gyps. Es ist in 50 Thl. Wasser von 23° löslich, viel löslicher in wärmerem Wasser; seine Auflösung ist geschmacklos und indifferent gegen Pflanzenfarben. Beim Erhitzen liefert es rothe Dämpfe, saures schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Ammoniak.

Löst man es in Wasser von 40 — 50°, so setzt die Flüssigkeit beim Erkalten perlmutterglänzende Nadeln von sulfammonsaurem Kali ab; war das Wasser dagegen heifser oder erhitzt man zum Sieden, so wird die vorher neutrale Flüssigkeit nach einiger Zeit sogleich stark sauer; das sulfammonsaure Kali ist nun zersetzt in saures schwefelsaures Kali und in neue Schwefelstickstoffsalze; durch etwas längeres Kochen zerfällt es vollständig in saures schwefelsaures Kali und in schwefelsaures Ammoniak, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Das Salz zersetzt sich, wie die sulfazotinsauren Kalisalze, schon nach einem Monat von selbst; die Krystalle werden sauer,

undurchsichtig und verwandeln sich in saures schwefelsaures Kali und in ein neues Salz, das ich *sulfamidinsaures Kali* genannt habe. Diese Umsetzung ist offenbar durch das Krystallwasser des Salzes bedingt. Für längere Zeit läfst es sich nur in einer alkalischen Flüssigkeit aufbewahren; in Kalilösung kann es selbst ohne Zersetzung gekocht werden.

Säuren zeigen nur geringe Wirkung auf das sulfammonsaure Kali; Kieselfluorwasserstoff scheidet das Kali daraus ab; die isolirte Sulfammonsäure zersetzt sich aber fast augenblicklich in Schwefelsäure, schweflige Säure und in Ammoniak. Salpetersäure giebt keinen Sauerstoff an das Salz ab; sie zerlegt es ganz wie Wasser allein.

Verhalten von sulfammonsaurem Kali zu Metalloxydsalzen. — Durch Fällung erhält man nur schwierig unlösliche sulfammonsaure Metalloxyde, da das Kalisalz in kaltem Wasser kaum löslich ist. Blei- oder Barytsalze werden defshalb nicht gefällt. Da sich heifse Auflösungen so rasch zersetzen, so mufs man nur so viel Kalisalz anwenden, als sich in einigen Secunden auflösen kann. Man erhält auf diese Weise mit Barytsalzen eine krystallinische, in kaltem Wasser wenig lösliche Verbindung, welche Baryt und Kali enthalt. Ihre Formel ist nach meinen Analysen : S_8 N H_3 O_{22}, 3 BaO, KO + 6 HO.

Bleisalze bilden ebenfalls eine Doppelverbindung, die Bleioxyd und Kali enthält, sich aber rasch zerlegt. Durch andere Metalloxydsalze wird das sulfammonsaure Kali nicht gefällt.

Sulfammonsaures Ammoniak. — Man leitet, zur Gewinnung dieses Salzes, zuerst salpetrige Säure in Ammoniak, das in einer Kältemischung steht und behandelt alsdann dieses salpetrigsaure Ammoniak, bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak, mit schwefliger Säure; es fällt nach einiger Zeit krystallisirtes, in der alkalischen Flüssigkeit wenig lösliches sulfammonsaures Ammoniak nieder. — Dieses Salz ist weifs und besteht gewöhnlich

aus krystallinischen, aus äufserst kleinen Kryställchen zusammengesetzten Tafeln; es ist viel löslicher in Wasser als das Kalisalz, reagirt alkalisch und besitzt fast keinen Geschmack. Seine Analyse gab :

	berechnet	gefunden					
S_8	30,18	30,0	30,0	30,0	30,0	30,4	30,4
N_5	16,98	15,9	17,5	15,7	—	—	—
H_{18}	4,45	4,4	4,1	4,7	4,8	4,7	—
O_{26}	48,39	—	—	—	—	—	—

$= S_8\,N\,H_2\,O_{22},\ 4\,N\,H_4\,O$. Es correspondirt demnach genau dem Kalisalz.

Das sulfammonsaure Ammoniak ist nicht flüchtig; es zerlegt sich in der Wärme, wie alle Schwefelstickstoffsalze, in schwefelsaures Ammoniak. Gegen Wasser verhält es sich dem Kalisalz analog. Es wird damit, sowie in feuchter Luft, rasch sauer, indem es eine partielle Zersetzung in saures schwefelsaures Ammoniak und in ein neues Salz erleidet, das ich *sulfamidinsaures Ammoniak* nenne. Diese Zersetzung geht in einer erhitzten Auflösung gewissermafsen augenblicklich vor sich. — In einer ammoniakalischen Flüssigkeit läfst sich das Salz aufbewahren.

Giefst man eine Auflösung von sulfammonsaurem Kali in ein Kalisalz, so setzen sich sogleich in kaltem Wasser kaum lösliche, schön perlmutterglänzende Nadeln von sulfammonsaurem Kali ab. Ich halte das sulfammonsaure Ammoniak aus diesem Grunde für ein gutes Reagens auf Kalisalze; Natronsalze werden davon nicht gefällt.

Verhalten von sulfammonsaurem Ammoniak zu Barytsalzen. — Es bringt in Barytsalzen einen weifsen, in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag hervor, der nachstehende Zusammensetzung hat :

	berechnet	gefunden		
S_8	20,36	21,4	20,8	21,0
N_2	4,48	—	—	—
H_{12}	2,05	—	—	—
O_{29}	36,74	—	—	—
3 BaO	36,35	36,3	35,9	—

$= S_8\ N\ H_3\ O_{22}$, 3 BaO, $N\ H_2$, HO + 6 HO. — Es ist demnach ein neutrales sulfammonsaures Salz mit 4 Aeq. Basis. — Beim Trocknen zersetzt es sich öfters plötzlich, wobei die freiwerdende Schwefelsäure, sofern sie sich mit dem Wasser des Salzes vereinigt, Wärme erzeugt. Das Papier, auf dem ich das Salz liegen hatte, wurde hierbei öfters ganz verkohlt, während das Salz zischte, wie beim Eintauchen von glühendem Eisen in Wasser.

Neutrales essigsaures Bleioxyd wird von dem reinen Salz nicht gefällt; dagegen entsteht mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd sogleich ein weifser Niederschlag, der eine Doppelverbindung von Bleioxyd und Ammoniak ist, die 66 pC. Bleioxyd = 6 Aeq. enthält. — Durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd liefert das sulfammonsaure Ammoniak, unter vollkommener Zersetzung, nach einigen Minuten eine krystallinische Fällung von schwefelsaurem Silberoxyd.

Zersetzung des sulfammonsauren Kalis und Ammoniaks durch Wasser.

Sulfamidinsaures Kali. — Es entsteht, wie schon erwähnt, bei Behandlung von sulfammonsaurem Kali mit kaltem oder lauem Wasser. Man läfst das Salz 24 — 36 Stunden damit in Berührung, worauf es stark sauer reagirt und in saures schwefelsaures und in sulfamidinsaures Kali übergegangen ist. Durch Behandlung des Gemenges mit kaltem Wasser bleibt das letztere, sehr wenig lösliche Salz zurück. Durch Auflösen in kochendem

Wasser und rasches Erkalten erhält man es rein, in kleinen glänzenden Krystallen. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden						
S_4	25,15	25,7	25,7	25,4	25,6	25,3	25,4	—
N	5,53	5,5	5,8	5,8	—	—	—	—
H_3	1,17	1,1	0,95	0,91	—	—	—	—
O_{10}	31,28	—	—	—	—	—	—	—
2 KO	36,87	36,7	36,0	36,0	35,8	36,4	36,1	36,0

$= S_4\ N\ H_3\ O_{10},\ 2\ KO$. — Es unterscheidet sich von dem sulfammonsauren Kali durch die Elemente von 2 At. saurem schwefelsaurem Kali. Ich habe mich überzeugt, dafs das sulfammonsaure Kali in kaltem Wasser sich nicht unmittelbar in sulfamidinsaures Kali verwandelt, sondern dafs zuerst 1 Aeq. saures schwefelsaures Kali austritt, wodurch das Salz :

$$S_6\ N\ H_3\ O_{16},\ 3\ KO$$

entsteht. Ich nenne das letztere *metasulfammonsaures Kali* und werde in einer späteren Arbeit auf dasselbe zurückkommen.

Das sulfamidinsaure Kali ist weifs und noch weniger löslich in kaltem Wasser als das sulfammonsaure Kali; 1 Theil erfordert 64 Thl. Wasser von 23°. Es ist eines der beständigsten Schwefelstickstoffsalze, denn es läfst sich ohne Zersetzung wiederholt aus Wasser krystallisiren. Auch Salpetersäure scheint es nicht zu zersetzen. Durch Kieselfluorwasserstoffsäure wird das Kali daraus abgeschieden, die freie Sulfamidinsäure zerfällt aber sogleich in Schwefelsäure, schweflige Säure und in Ammoniak : $S_4\ N\ H_3\ O_{10} = 2\ SO_3 + 2\ SO_2 + N\ H_3$. Beim Erhitzen zerfällt es unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ammoniak; gleichzeitig verflüchtigt sich hierbei stets ein schwefelgelber Körper, der mit Wasser sich in schwefelsaures Ammoniak zerlegt. Er scheint mir mit demjenigen identisch zu seyn, den H. Rose durch Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie schweflige Säure erhalten hat.

Das sulfamidinsaure Kali verändert sich nicht, auch nicht

an feuchter Luft. Einige Zeit mit Wasser gekocht, zerfällt es indessen von neuem; es wird sauer, entwickelt schweflige Säure und es bleibt schwefelsaures Kali und -Ammoniak. Die Zersetzung des sulfammonsauren Kalis durch Wasser geht demnach in nachstehender Reihenfolge vor sich:

Zersetz. d. Wasser	$S_8\ N\ H_3\ O_{22}$, 4 KO	sulfammonsaures Kali.
Erstes Stadium	$S_6\ N\ H_3\ O_{18}$, 3 KO	metasulfammons. „
Zweites „	$S_4\ N\ H_3\ O_{10}$, 2 KO	sulfamidinsaures „
Drittes „	$2\ SO_3 + 2\ SO_2 + 2\ KO,\ N\ H_3$.	

Durch Behandlung von sulfamidinsaurem Kali mit einem Barytsalz entsteht ein Doppelsalz, analog wie mit sulfammonsaurem Kali.

Sulfamidinsaures Ammoniak. — In Berührung mit Wasser erleidet das sulfammonsaure Ammoniak eine analoge Reihe von Veränderungen, wie das entsprechende Kalisalz; es verliert mehrere Aequivalente saures schwefelsaures Ammoniak, unter Bildung von Schwefelstickstoffsalzen des Ammoniaks; das letzte Product ist saures, schwefelsaures Ammoniak. Eine Isolirung dieser Salze gelang nicht, da sie aufserordentlich leicht löslich sind.

Behandelt man eine sich selbst überlassene wässerige Lösung von sulfammonsaurem Ammoniak mit einem Kalisalz, so findet man, wenn sie stark sauer geworden ist, dafs sie statt des krystallinischen sulfammonsauren Kalis, nun ein in kaltem Wasser fast unlösliches körniges Salz fallen läfst, welches genau die Zusammensetzung des sulfamidinsauren Kalis hat. Diefs zeigt, dafs das sulfammonsaure Ammoniak sich mit Wasser in sulfamidinsaures umwandelt; letzteres fällt Kalisalze noch leichter, als das sulfammonsaure.

Verhalten der schwefligen Säure gegen salpetrigsauren Baryt, Strontian und Kalk. — Salpetrigsaurer Baryt und Strontian liefern mit schwefliger Säure krystallinische Schwefelstickstoff-

salze, die in der Wärme Ammoniak entwickeln; diese Salze sind indessen sehr unbeständig, oft zersetzen sie sich in der Flüssigkeit selbst, in der sie entstehen; die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts und Strontians widersetzt sich wahrscheinlich der Beständigkeit dieser Schwefelstickstoffsalze.

Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsauren Kalk erhält man ein nadelförmiges Salz, das in der Wärme rasch unter Ammoniakentwickelung zerlegt wird. — Andere salpetrigsaure Metalloxyde gaben mit schwefliger Säure kein erwähnenswerthes Resultat.

Theoretische Betrachtungen über die Constitution der Schwefelstickstoffsalze.

Bei der Verbindung zweier Körper unter sich lassen sich zwei Fälle scharf unterscheiden.

Es kann erstlich eintreten, dafs die beiden sich vereinigenden Körper ihre anfängliche Gruppirung, sowie einige ihrer Haupteigenschaften, in ihren Verbindungen beibehalten. Dieser Fall tritt gewöhnlich bei der Reaction einer Säure auf eine Base ein; das entstehende Salz besitzt einige Eigenschaften beider, und man nimmt allgemein an, dafs Säure und Base noch wie vorher gruppirt sind.

Wenn aber zwei Körper durch ihre Vereinigung einen dritten bilden, in welchem die Eigenschaften derjenigen Körper, aus denen er entstand, ganz untergegangen sind, so mufs man nothwendig annehmen, dafs die primitiven Moleküle in gewisser Weise ihre Individualität einbüfsten, um neuen Gruppirungen zu folgen. Diesem letzteren Fall begegnet man häufig in der organischen Chemie; ich erwähne z. B. nur der künstlichen Bildung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak.

Diese Erscheinungen der Vereinigung zweier Molecüle in ein einziges, sind in der Mineralchemie ziemlich selten; man

könnte hierher nur einige Ammoniakverbindungen zählen, in welchen die das Ammoniak constituirende Gruppirung völlig verschwunden ist.

Ich habe nun versucht, in die Mineralchemie eine Reihe von Reactionen zu übertragen, in deren Besitz die organische Chemie schon seit längerer Zeit ist, sofern ich mit Bestimmtheit nachwies, dafs zwei Mineralsäuren, die schweflige und salpetrige Säure, sich bei Gegenwart von Wasser und Basen zu neuen Säuren vereinigen können, in welchen ihre Haupteigenschaften untergegangen sind. Wenn meine Beobachtungen, wie ich nicht zweifle, sich auf andere Mineralsäuren ausdehnen, so wird von nun an die Geschichte der Säuren einen neuen Entwickelungsgang nehmen; es werden, neben den binären Säuren, zahlreiche Gruppen zusammengesetzter Säuren auftauchen, die durch Vereinigung von Säuren verschiedener Radicale entstanden.

Diese neuen Verbindungen sind von den bekannten Mineralsäuren wesentlich verschieden; ihr Molecül ist gewöhnlich quaternär; sie lassen sich nicht als Verbindungen eines Radicals mit Sauerstoff oder Wasserstoff betrachten. Es ist defshalb ein Bedürfnifs, über eine Reihe von Säuren, deren Zahl rasch zunehmen wird, eine allgemeine Theorie aufzustellen. Die theoretischen Betrachtungen, die ich vorlegen werde, scheinen mir einfach zu seyn; sie sind gewissermafsen der Ausdruck der vielen in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen.

Man weifs, dafs der Kohlenstoff mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff binäre, ternäre oder quaternäre Körper bilden kann, die man organische Verbindungen nennt. Ich nehme an, dafs andere einfache Körper, wie der Kohlenstoff, mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu einer Reihe von Verbindungen zusammentreten können, die gewissermafsen Seitenstücke der organischen Verbindungen sind. Der Schwefel wird sich z. B. nicht nur mit Sauerstoff und Wasserstoff, wie diefs schon längere

Zeit bewiesen ist, zu binären Körpern vereinigen, sondern auch mit Wasserstoff und Stickstoff zu ternären und quaternären Säuren, die in jeder Hinsicht den organischen Säuren vergleichbar sind.

Wenn man diese Theorie annimmt, die ich in anderen Abhandlungen entwickeln werde, so correspondiren die von mir als Schwefelstickstoffsäuren bezeichneten Körper den stickstoffhaltigen organischen Säuren; sie bestehen ebenfalls aus vier Elementen. Man kann selbst, dieser sonderbaren Analogie folgend, die Entstehungsweise der Schwefelstickstoffsäuren mit der der stickstoffhaltigen organischen Säuren vergleichen. Letztere entstehen bekanntlich bei Behandlung einer organischen Substanz mit einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffs; die Schwefelstickstoffsäuren entstehen durch Behandlung eines schwefligsauren Salzes mit einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffs mit salpetriger Säure.

Man erhält ferner stickstoffhaltige organische Verbindungen mit grofser Leichtigkeit durch Behandlung gewisser organischer Körper mit Ammoniak; ich erwähne hier, dafs das Ammoniak sich mit wasserfreier schwefliger und Schwefelsäure zu quaternären Körpern vereinigt, die sehr verschieden von den Ammoniaksalzen sind, die ich aber nicht zögere, zu den Schwefelstickstoffkörpern zu zählen.

Wenn diese Betrachtungen wahr sind, so wird man bald ternäre, aus Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff bestehende Säuren finden, die den ternären organischen Säuren entsprechen; ich bin im gegenwärtigen Augenblick damit beschäftigt, zu untersuchen, ob nicht einige der kürzlich entdeckten Sauerstoffsäuren des Schwefels Wasserstoff als Element enthalten, wenn sie mit Basen verbunden sind.

Man sieht, dafs diese theoretischen Ideen, die ich hier nur mit Vorbehalt ausspreche, meinen Untersuchungen eine neue und

fruchtbare Bahn öffnen; sie veranlassen mich, die Existenz neuer Verbindungen aufzusuchen, durch welche die Reihe der Schwefelstickstoffkörper vervollständigt wird.

Zur Vermeidung jeder Hypothese über die Moleculäranordnung der Schwefelstickstoffsäuren, habe ich sie betrachtet als eine quaternäre Gruppirung von Schwefel, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Wie sind diese Elemente verbunden? Soll man die Schwefelstickstoffsäuren als Verbindungen von schwefliger und salpetriger Säure mit Wasser betrachten, oder als den Amiden ähnliche Stickstoffverbindungen, wie ihre Zersetzung in Ammoniaksalze durch Wasser schliefsen liefse?

Ich gestehe, dafs mir im gegenwärtigen Augenblick diese Fragen unauflösiich erscheinen.

In der nachstehenden Tabelle habe ich eine Reihe von äquivalenten Formeln nebeneinander gestellt, welche darthun, dafs alle Schwefelstickstoffsäuren ausgedrückt werden können durch eine Säure des Schwefels, durch salpetrige Säure und Wasser, oder durch Ammoniak und eine Verbindung von Schwefel und Sauerstoff. Ich schreibe den äquivalenten Formeln den Werth zu, wie Chevreul in seinen interessanten Betrachtungen über das Berlinerblau.

Sulfazinig. Säur. $S_3NH_3O_{12} = 3SO_2$, $NO_3,3HO = NH_3 + 3SO_3 + O_3$

Sulfazinsäure $S_4NH_3O_{14} = 4SO_2$, $NO_3,3HO = NH_3 + 4SO_3 + O_2$

Sulfazotinsäure $S_5NH_3O_{16} = 5SO_2$, $NO_3,3HO = NH_3 + 5SO_3 + O$

Sulfazilinsäure $S_4NH_3O_{12} = 4SO_2$, NO_3, HO

Metasulfazilins. $S_6NH_3O_{20} = 4SO_2$, $2SO_3$ } $NO_3,3HO = NH_3 + 6SO_3 + O_2$

Sulfazidinsäure $S_2NH_3O_7 = S_2O$, $NO_3,3HO = NH_3 + 2SO_3 + O$

Sulfammonsäur. $S_8NH_3O_{22} = 8SO_2$, $NO_3,3HO = NH_3 + 6SO_3 + 2SO_2$

Metasulfamidins. $S_6NH_3O_{16} = 4SO_2$, S_2O_2 } $NO_3,3HO = NH_3 + 4SO_3 + 2SO_2$

Sulfamidinsäure $S_4NH_3O_{10} = 2S_2O_2$, $NO_3,3HO = NH_3 + 2SO_3 + 2SO_2$.

Diese Formeln deuten nur die Zersetzungsweisen der Säuren, keineswegs ihre Moleculäranordnung an.

Uebersicht.

1. Schweflige und salpetrige Säure verbinden sich, bei Gegenwart einer Base und von Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu quaternären Säuren, die ich *Schwefelstickstoffsäuren* genannt habe.

2. Die Schwefelstickstoffsäuren besitzen andere Eigenschaften, als die binären Säuren, woraus sie entstanden sind; sie verhalten sich nicht wie Säuren des Schwefels oder des Stickstoffs. Ihr Wasserstoffgehalt ist nicht in der Form von Wasser vorhanden, denn derselbe verbindet sich in fast allen Fällen der Zersetzung mit dem Stickstoff zu Ammoniak.

3. Die Schwefelstickstoffsäuren existiren vorzugsweise nur in Verbindung mit Basen. Bei ihrer Abscheidung aus den Salzen zerfallen ihre Elemente meistens in Schwefelsäure und schwefelsaures Ammoniak.

4. Die Schwefelstickstoffsäuren müssen als vielbasische Säuren betrachtet werden. Ihre beständigen Salze enthalten immer mehrere, fast alle 3 Aeq. Base. Sie bilden leicht Doppelsalze, wie alle mehrbasischen Säuren.

5. Das erste krystallisirbare Salz, das bei Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali entsteht, ist das *sulfazinigsaure Kali*:

$$S_2\ N\ H_3\ O_{12},\ 3\ KO = 3\ SO_2,\ NO_3,\ H_3\ O_3,\ KO,$$

wonach sich seine Bildung erklärt.

6. Das zweite Schwefelstickstoffsalz entsteht durch Behandlung des sulfazinigsauren Kalis mit schwefliger Säure. Es ist das *sulfazinsaure Kali*: $S_4\ N\ H_3\ O_{14},\ 3\ KO$. Es unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch 1 Aeq. schwefliger Säure.

7. Durch Verbindung des sulfazinig- und sulfazinsauren Kalis entsteht das *metasulfazotinsaure Kali* =

$$\left.\begin{matrix} S_3\ N\ H_3\ O_{12},\ 3\ KO \\ S_4\ N\ H_3\ O_{14},\ 4\ KO \end{matrix}\right\}\ 2\ HO.$$

8. Das sulfazinsaure Kali nimmt noch 1 Aeq. schwefliger Säure, auf unter Bildung von *Sulfazotinsäure* : $S_4\ N\ H_3\ O_{16}$, die sich mit verschiedenen Basen zu folgenden Salzen verbindet:

basisch-sulfazotinsaures Kali	$S_4\ N\ H_3\ O_{16},\ 3\ KO$
neutral. „ „	$S_4\ N\ H_3\ O_{16},\ 2\ KO,\ 2\ HO$
sulfazotinsaures Kalibleioxyd	$2\ (S_4\ N\ H_3\ O_{16})\left\{\begin{matrix}6\ KO \\ 3\ PbO\end{matrix}\right\}$
„ Kalibaryt	$2\ (S_4\ H\ H_3\ O_{16})\left\{\begin{matrix}6\ BaO \\ 3\ KO\end{matrix}\right\}$
basisch-sulfazotinsaures Kalibleioxyd	$S_4\ N\ H_3\ O_{16},\left\{\begin{matrix}5\ PbO \\ KO.\end{matrix}\right\}$

9. Mit Silberoxyd, Bleisuperoxyd zersetzt sich das sulfazotinsaure Kali in *sulfazilinsaures* ($S_4\ N\ H\ O_{12},\ 2\ KO$) und in metasulfazilinsaures ($S_6\ N\ H_3\ O_{20},\ 3\ KO$) Kali.

10. Das gelbe sulfazilinsaure Salz löst sich in lauem Wasser mit prächtig violetter Farbe auf, zersetzt sich ähnlich dem Wasserstoffsuperoxyd und verpufft wie picrinsaures Kali beim gelinden Erhitzen.

11. Das metasulfazotinsäure Kali krystallisirt in deutlichen rhomboidalen Prismen.

12. Das sulfazotinsaure Kali zerfällt mit Wasser in saures schwefelsaures Kali und in *sulfazidinsaures Kali* : $S_2 N H_3 O_4, KO$, dessen Säure mit Mangansuperoxyd unter Aufbrausen Sauerstoff entwickelt.

13. Das basisch-sulfazotinsaure Kali bildet mit sulfazinigsaurem Kali ein krystallisirbares Doppelsalz, das metasulfazotinsaure Kali :

$$S_8\ N_2\ H_6\ O_{28},\ \left.\begin{matrix}6\ KO \\ 2\ HO\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}S_4\ N\ H_3\ O_{12},\ 3\ KO \\ S_4\ N\ H_3\ O_{16},\ 3\ KO,\ 2\ HO.\end{matrix}\right.$$

14. Mit schwefligsaurem Kali liefert das sulfazotinsaure Kali *sulfammonsaures* Kali. Die Sulfammonsäure bildet nachstehende Salze :

Sulfammonsaures	Kali	$S_8\ N\ H_3\ O_{22}$, 4 KO, 3 HO.
"	Kalibaryt	$S_8\ N\ H_3\ O_{22} \left\} \begin{matrix} 3\ BaO \\ KO \end{matrix} \right\{ 6\ HO.$
"	Ammoniak	$S_8\ N\ H_3\ O_{22}$, 4 N H_4 O
"	Ammoniakbaryt	$S_8\ N\ H_3\ O_{22} \left\} \begin{matrix} 3\ BaO \\ NH_4O \end{matrix} \right\{ 6\ HO.$

15. Das sulfammonsaure Ammoniak ist das einzige Salz, das sich direct durch Behandlung von salpetrigsaurem Ammoniak mit schwefliger Säure darstellen läfst. Es fällt aus Kalisalzen in kaltem Wasser fast unlösliches sulfammonsaures Kali.

16. Das sulfammonsaure Kali zerfällt mit Wasser, unter Abgabe mehrerer Aequivalente sauren schwefelsauren Kalis, successiv in metasulfamidinsaures, sulfamidinsaures Kali und endlich in schwefelsaures Ammoniak und Kali.

17. Das Ammoniaksalz scheint dieselbe Zersetzung zu durchlaufen, wie das sulfammonsaure Kali.

18. Die Schwefelstickstoffsalze bilden im Allgemeinen mit Baryt unlösliche Verbindungen, während Strontiansalze davon nicht gefällt werden.

19. Alle Schwefelstickstoffsalze zersetzen sich mit Wasser in schwefelsaure Metalloxyde und in schwefelsaures Ammoniak, was gewissermafsen ihr Hauptcharakter ist.

Milch des Kuhbaums.

W. Heintz *) hat eine Untersuchung der Milch des Kuhbaums publicirt; bekanntlich besitzen wir schon Analysen dieses

*) Poggend. Annal. Bd. LXV S. 240.

Milchsafts, die von Boussingault, Mariano de Rivero und Marchand *) ausgeführt wurden.

H. fand für die Kuhbaummilch :

Wasser	57,3
Pflanzeneiweifs	0,4
Wachs, C_{35} H_{63} O	5,8
Harz, C_{35} H_{29} O_{2}	31,4
Gummi, Zucker	4,7
Feuerbeständige Salze	0,4
	100,0.

Ein anderer, aus Marmato in Columbien abstammender Milchsaft wies sich als identisch mit der Kuhbaummilch aus, dagegen besafs eine dritte Milch, die von einer der Tabernamontana utilis ähnlichen Pflanze an der Grenze des brittischen und niederländischen Guiana gesammelt war, eine davon abweichende Zusammensetzung. H. fand darin :

Wasser.

Zucker, Gummi.

Natron, Magnesia, Spuren von Kali und Kalk, an Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure gebunden.

Harz, C_{15} H_{24} O, bei 170° schmelzend.

Harz, C_{15} H_{26} O, bei 140 — 150° schmelzend.

Kautschuck ähnlicher Stoff, C_{20} H_{34} O.

*) Diese Annal. Bd. XXXVI S. 327.

Asche der Hefe und des Biers.

Mitscherlich *) hat die Asche mehrerer Hefen analysirt, mit folgendem Resultat in 100 Theilen:

	Frische Oberhefe von der Prefshefenbereitung.	Unterhefe	Bier, von dem die Hefe stammte.
Phosphorsäure	41,8	39,5	20,0
Kali	39,5	28,3	40,8
Natron	—	—	0,5
Phosphors. Magnesia $2\,MgO, PO_5$	16,8	22,6	20,0
Phosphorsaurer Kalk $2\,CaO, PO_5$	2,3	9,7	2,6
Kieselerde	—	—	16,6
Aschenprocente	7,65	7,51	0,307.

M. äschert die Substanz auf einem Silberblech ein, das in ein Glasrohr eingeschoben, im Sauerstoffstrom erhitzt wird. Da aber da, wo Silber und Glas mit einander in Berührung kommen, Silber sich oxydirt, so mufs man das Silberblech mit einem Platinblech umgeben. Das Silberblech legt man zuerst so zusammen, dafs es die Form eines Nachens hat, und um dasselbe das Platinblech so, dafs das Silber das Glas nirgends berühren kann; beide wägt man, schüttet dann die zu verbrennende Substanz hinein, wägt wieder und schiebt den Nachen in ein Glasrohr, dessen Durchmesser ungefähr $^3/_4$ Zoll ist und wovon man das eine Ende mit einem Apparat, aus welchem sich Kohlensäure entbindet und das andere Ende mit einer Vorlage verbindet. Das etwas geneigte Glasrohr wird erhitzt, bis keine Destillationsproducte mehr erhalten werden und nun Sauerstoff durch das Rohr geleitet, wo die Verbrennung ruhig vor sich geht.

*) Monatsber. der Berlin. Akademie.

Wermuthöl.

F. Leblanc*) hat eine vorläufige Notiz über die von ihm ausgemittelte Zusammensetzung des ätherischen Oels des Wermuths publicirt.

Das rohe Oel ist dunkel grünbraun; es fängt bei 180° an zu sieden; bei 200 — 205° etwa bleibt der Stand des Thermometers stationär, worauf der Siedpunkt wieder steigt, indem der Destillationsrückstand sich verdickt und färbt. Durch Destillation in einem Kohlensäurestrom läfst sich diesem nicht vorbeugen.

Rectificirt man das Product wiederholt über gebranntem Kalk und sammelt nur das bei 200 — 205° übergehende Destillat, so hat man das Oel farblos und rein. Es schmeckt brennend, riecht durchdringend und ist leichter als Wasser. Sein specifisches Gewicht ist 0,973 bei 24° C. Von Salpetersäure wird es unter Bildung eines sauren, nicht krystallisirbaren Harzes zersetzt. Die Analyse führte zu der Formel : $C_{20}\,H_{16}\,O_2$, welche die des Laurineencamphors ist. Nämlich :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	78,8	79,0	78,9
Wasserstoff	10,5	10,7	10,5
Sauerstoff	10,7	10,3	10,6.

Die Bestimmung der Dampfdichte gab 5,3, die Rechnung verlangt 6,0.

Durch wiederholte Destillation über wasserfreie Phosphorsäure und zuletzt über Kalium, verliert das Oel die Elemente

*) Compt. rend. T. XXI p. 379.

des Wassers, unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, der bei der Analyse 88,9 Kohlenstoff und 10,6 Wasserstoff gab.

Das Wermuthöl lenkt die Polarisationsebene zwar nach rechts ab, wie der Camphor; sein Rotationsvermögen ist aber nur = 20°,67, während das des Camphors, nach Biot, = 35°,6 ist.

Nachweisung kleiner Mengen von schwefliger Säure.

Heintz*) empfiehlt, um kleine Quantitäten von schwefliger Säure mittelst der von Pelletier d. A. und später von Girardin empfohlenen Methode leichter erkennbar zu machen, einen Zusatz von wenig Kupfervitriollösung zu der mit Zinnchlorür und Salzsäure versetzten, zum anfangenden Sieden erhitzten und wieder erkalteten Flüssigkeit. Das niederfallende schwarze Schwefelmetall zeigt sogleich die geringste Menge von gebildetem Schwefelwasserstoff, also auch von schwefliger Säure an. Die hierbei vor sich gehende Zersetzung ist auch von Hering**) studirt worden.

Bestimmung der Wolframsäure.

Margueritte***) wandte zur genauen Bestimmung der Wolframsäure, bei der S. 233 erwähnten Analyse ihrer sauren Salze das nachstehende Verfahren an.

---

*) Poggend. Annal. Bd. LXVI S. 160.

**) Diese Annal. Bd. XXIX S. 90.

***) Journ. de Pharm. 3. sér. T. VII p. 222.

Man übergiefst das zu analysirende Salz in einer kleinen Platinschale mit seinem mehrfachen Gewicht reiner und concentrirter Schwefelsäure, erwarmt anfangs gelinde und erhöht zuletzt die Temperatur bis zum Rothglühen. Der Rückstand ist nun saures schwefelsaures Alkali und freie Wolframsäure. Man bringt ihn auf ein Filter und wascht mit salmiakhaltigem Wasser aus, wodurch die Säure verhindert wird, durch das Filter zu laufen, was sonst öfters eintritt, selbst wenn sie geglüht war. Wenn die letzten Waschwasser Barytsalze nicht mehr trüben, glüht man den Rückstand zur Verjagung des Salmiaks, indem man zuletzt einige Tropfen Salpetersäure darüber verdampft, wodurch die allenfalls reducirte Wolframsäure wieder oxydirt wird.

Da die Wolframsäure in der Glühhitze neutrales schwefelsaures Kali, ähnlich der Borsäure oder Kieselsäure, zerlegt, so darf die Masse nicht so stark erhitzt werden, dafs das saure schwefelsaure Salz in neutrales verwandelt wird.

Unterscheidung des Kalks von Dolomit auf trocknem Wege.

Fein gepulverter Kalkstein bildet, nach v. Zehmen *) nach dem Glühen auf Platinblech mittelst der Spiritusflamme eine etwas zusammenhängende Masse, die beim vorsichtigen Abwerfen vom Platinblech nicht ganz zerbröckelt; Dolomitpulver bildet dagegen bei gleicher Behandlung ein lockeres, dem Platin nicht adhärirendes Pulver, das sich meistens während des Glühens lebhaft aufbläht.

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. XXXV S. 317.

Trennung des Lithions von Natron.

Chlorlithium wird, selbst wenn es vorher geschmolzen war, von einem Gemenge aus gleichen Theilen Aether und wasserfreiem Alkohol vollständig aufgelöst; ist Chlornatrium gegenwärtig, so löst sich nur eine Spur von letzterem auf.

Rammelsberg *) hat diese, von ihm angegebene Trennungsweise beider Chlormetalle bei den S. 210 erwähnten Analysen des phosphorsauren Natronlithions angewendet.

Bestimmung der Quantität von ätzendem Alkali in der käuflichen Soda.

Man versetzt, nach Barreswil **), die Auflösung von 10 Grm. der zu untersuchenden Soda mit 25 Grm. Chlorbarium, das vorher ebenfalls in Wasser gelöst ist, filtrirt, wascht mit Wasser, leitet Kohlensäure in das Filtrat und sammelt den durch Erhitzen vollständig abgeschiedenen kohlensauren Baryt auf einem Filter. Ein Aequivalent des so erhaltenen und geglühten kohlensauren Baryts entspricht einem Aequivalent des ätzenden Alkalis. Dafs schon früher ***) dieses Verhalten benutzt wurde, um die Gegenwart von ätzendem Alkali in den Soda- und Potaschesorten darzuthun, diefs hat Hr. Barreswil zu erwähnen für unnöthig erachtet.

*) Poggend. Annal. Bd. LXVI S. 85.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. 3. sér. T. VII p. 101.

***) Diese Annal. Bd. XLVII S. 103.

Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde.

Man löst, nach Rammelsberg *), die phosphorsäure- und thonerdehaltige Verbindung in der nöthigen Menge Schwefelsäure auf, welche zuvor mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt worden und setzt alsdann eine angemessene Menge schwefelsaures Kali hinzu, welches sich beim Erwärmen gleichfalls auflöst. Das Ganze vermischt man mit einer grofsen Menge starken (80procentigen) Alkohols und läfst es einige Stunden stehen. Hierbei scheidet sich Alaun und schwefelsaures Kali aus, während Phosphorsäure und Schwefelsäure gelöst bleiben. Man filtrirt, wascht mit Alkohol aus, löst den Rückstand in Wasser und fällt die Thonerde mit Ammoniak.

Das saure Filtrat versetzt man mit Wasser, dunstet es zur Entfernung des Alkohols ab und übersättigt mit Ammoniak (wobei in der Regel einige Milligramm Niederschlag erfolgen, von einer Spur Thonerde herrührend). R. giebt an, aus dieser Flüssigkeit die Phosphorsäure mit Chlorcalcium auszufällen, den gypshaltigen Niederschlag nach kurzem Auswaschen wieder in Salzsäure zu lösen, alsdann durch schwachen Weingeist den Gyps und aus dem Filtrat durch Ammoniak den phosphorsauren Kalk auszufällen. Bei der Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Ammoniaksalzen möchte die Ausfällung mit Bittererdesalz vorzuziehen seyn.

---

*) Poggend. Annal. Bd. LXIV S. 406.

e) Analytische Chemie.

Quantitative Bestimmung des Broms in Mineralwassern.

Berg-Guardein Heine zu Eisleben macht in seinem Werke: „Chemische Untersuchung der Soolen, Salze etc. von sämmtlichen Salinen" folgende Mittheilung einer Methode der quantitativen Bestimmung des Broms in Mineralwassern, welche um so wichtiger ist, als man bis jetzt noch kein Verfahren zur genauen Bestimmung desselben hat. Auf die qualitative Ausmittelung des Broms, mittelst Chlorwasser und Aether gestützt, bereitet er sich eine Anzahl von Probeflüssigkeiten, nach welchen er vergleichungsweise die Quantitäten des Broms ziemlich genau bestimmen zu können glaubt. Er löst nämlich in ein und derselben Quantität (24 Grm.) destillirten Wassers verschiedene Mengen von Bromkalium (von 5 — 50 Milligramm aufsteigend) auf, versetzt diese Lösungen in gleich grofsen, farblosen Gläsern mit einer abgemessenen, für alle Gläser gleichen Menge Aether und verschliefst sorgfältig. Mit demselben Gefäfse mafs er für alle Gläser Chlorwasser ab, welches er rasch von zwei Personen zusetzen und die Gläser wieder gut verstopfen liefs. Nun liefs er umschütteln und erhielt so eine sehr schöne Farbenscale von Gelb in Braun.

Waren die Flüssigkeiten so hergestellt, so wurden sogleich die eigentlich zu untersuchenden Gläser, welche vorher mit den entsprechenden Mengen Mutterlauge und Aether gefüllt waren, mit Chlorwasser geschüttelt und mit der Scala verglichen. Diese Operation dauerte nicht länger als eine halbe Stunde, während welcher die Farbe des Aethers nicht verändert werden konnte. H. bemerkt diefs ausdrücklich, weil die Färbung des Aethers nach einiger Zeit abnimmt und nach 16 Stunden ganz verschwindet, damit sein Verfahren vor einem derartigen Einwand geschützt sey.

Unterscheidung der Arsenikflecken von den Antimonflecken auf Porzellan von Lassaigne *).

Setzt man die Metallspiegel, die man durch den Marsch'schen Apparat auf einem Porcellanschälchen erhalten hat, den Joddämpfen bei einer Temperatur von 12 — 15° C. zehn Minuten lang aus, so werden die Arsenikflecken blafs braungelb, an der Luft aber in wenigen Minuten citronengelb. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verschwinden sie, schneller in gelinder Wärme. Waren es aber Antimonflecken, welche man so behandelte, so färben sie sich dunkelbraun, werden an der Luft orangefarben, ohne später zu verschwinden.

Sind die gelben Flecken an der feuchten Luft verschwunden, so bringt man in die Porcellanschale, in der sie sich befanden, gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser; hierauf entstehen sie an derselben Stelle wieder blafs citronengelb, indem die an der feuchten Luft aus dem Jodarsenik entstandene arsenige Säure sich in Schwefelarsenik verwandelt. Durch Ammoniak werden diese Flecken augenblicklich wieder zum Verschwinden gebracht.

Die Flecken von Jodantimon verschwinden nicht an der Luft; durch Schwefelwasserstoffwasser gehen sie in orangefarbenes Schwefelantimon über und widerstehen dann längere Zeit der Einwirkung von verdünntem Ammoniak. Sehr gut sind noch folgende Reactionen.

Eine alkoholische Auflösung von Jod löst die Arsenikflecken sogleich auf und liefert, bei freiwilliger Verdampfung an der Luft, einen citronengelben Fleck. Die Antimonflecken werden durch die Lösung nicht verändert, bei der freiwilligen Verdampfung

*) Compt. rend. T. XXI p. 1324.

an der Luft aber geht der schwarze Antimonfleck in orangerothes Jodantimon über. Diese Jodverbindung widersteht einer gelinden Wärme (30 — 40° C.) und wird an der Luft selbst nach mehreren Tagen nur wenig verändert. Statt der alkoholischen Jodlösung läfst sich mit Vortheil eine jodhaltige Jodwasserstoffsäure benutzen.

Neue Methode der quantitativen Bestimmung des Kupfers.

Pelouze *) hat, analog der Silberprobe von Gay-Lussac, folgende Methode für die Kupferbestimmung angegeben, die sich namentlich bei Legirungen leicht anwenden läfst.

Man löst ein bestimmtes Gewicht von Kupfer, z. B. 1 Grm., in Salpetersäure auf und fügt nach und nach Weinsäure und Kali zu; auf diese Art erhält man eine Lösung von intensiv blauer Farbe, in welche man während des Kochens eine verdünnte Auflösung von Zinnchlorür giefst. Das Zinnoxydul, vom Kali ausgeschieden, nimmt die Hälfte des Sauerstoffs vom Kupferoxyd und schlägt dieses Metall als unlösliches Kupferoxydul nieder. Man erkennt an der Entfärbung der Flüssigkeit das Ende der Operation.

Zinn, Zink, Blei, Arsenik, Antimon, welche sich in den Legirungen des Kupfers finden, ändern die vorhergehende Reaction nicht. Sie bilden Oxyde, welche in dem Kali gelöst bleiben, so dafs, wenn man 50 Cubikcentimeter der Normalflüssigkeit zur Fällung von 1 Grm. Kupfer braucht, je ein Cubikcentimeter in der graduirten Glasröhre 0,02 Grm. Kupfer in der Legirung anzeigt.

Ein anderes Verfahren, das den Vorzug verdient, ist auf dasselbe Princip gegründet; aber die Lösung des Kupferoxyds

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3. sér. T. XVI p. 426.

geschieht in Ammoniak, welches eine intensivere Färbung als Kali und Weinsäure hervorbringt. Statt des Zinnchlorürs wendet man Einfachschwefelalkalimetalle an, namentlich Schwefelnatrium (krystallisirtes ungefärbtes schwefelwasserstoffsaures Natron). Man verfährt nun auf folgende Art:

Man löst 1 Grm. reines Kupfer in 7 — 8 Cubikcentimeter käuflicher Salpetersäure auf, verdünnt die Lösung mit etwas Wasser und giefst Ammoniak im Ueberschufs hinein (20 — 25 C.C.). Auf diese Art erhält man eine tiefblaue Lösung.

In einem andern Gefäfs löst man Schwefelnatrium in Wasser auf, bringt es in eine graduirte Glasröhre und giefst davon nach und nach in die kochende Ammoniakflüssigkeit bis zu ihrer vollständigen Entfärbung *). Wenn man nun z. B. 50 Cubikcentimeter braucht, um 1 Grm. Kupfer zu entfärben, so hat man eine Flüssigkeit, von der 1 Cubikcentimeter 0,02 Grm. Kupfer anzeigen.

Die Gegenwart von Zink, Zinn, Blei, Antimon, Eisen, Arsenik und Wismuth hat bei dieser Bestimmung keinen Einflufs, da von allen diesen Metallen das Kupfer immer zuerst als Schwefelkupfer gefällt wird.

Ebenso hat das in dem Schwefelnatrium immer enthaltene unterschwefligsaure Salz keinen Einflufs auf die Reaction, da das Ammoniak die Fällung des Kupfers durch dasselbe hindert; dasselbe geschieht bei den schwefligsauren und unterschwefelsauren Salzen. Der Gehalt der Normalflüssigkeit an Schwefelnatrium nimmt in Berührung mit Luft fortwährend langsam ab und man mufs daher vor jeder Probe durch reines, auf galvanischem Wege erhaltenes Kupfer denselben von Neuem bestimmen.

---

*) Die Ammoniakflüssigkeit, aus der das Kupfer gefällt wurde, bleibt nur kurze Zeit ungefärbt; indem sich das Schwefelkupfer in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt, wird sie wieder blau.

Anwendung des Bleizuckers bei Tiegelproben auf Gold und Silber;

von *Pettenkofer*.

Des sehr wechselnden Silbergehalts der Bleiglätte wegen läfst sich dieselbe nicht besonders gut bei Tiegelproben auf Silber- und Goldgehalt anwenden. P. schlägt defshalb statt derselben geschmolzenen Bleizucker vor, der in 100 Grammen nur etwa 1,4 Milligramme goldfreies Silber enthält. Krystallisirter Bleizucker wird in einer kupfernen Schale so lang erhitzt, bis die Masse nach dem Aufblähen wieder fest geworden ist. 3 Thl. geschmolzener Bleizucker, 2 Thl. Pottasche und 1 Thl. Erz, werden genau gemischt und in einem geräumigen Tiegel unter einer Kochsalzdecke geschmolzen, wodurch man einen guten Bleikönig erhält, der hierauf abgetrieben wird. Um die Schlacke leichtflüssiger zu machen, wendet man noch besser statt Pottasche ein Gemische von Pottasche und Soda an, das bekanntlich leichter schmilzt. Ein Zusatz von Glaubersalz macht die Schlacke leichtflüssiger und verhindert durchaus das Schäumen.

Berichtigungen für Bd. XXX bis Bd. LVI der Annalen.

(Von Hrn. Geh. Hofrath Gmelin, als Fortsetzung der früheren (Bd. XXXIII S. 356) gefälligst mitgetheilt.

Band.	Seite.	Zeile	von	
30	216	8	o.	st. 10,618 l. 11,618.
31	62	6	o.	st. 1,074677 l. 1,07467.
—	341	8	o.	st. 66,094 l. 67,094.
33	215	11	o.	st. Alkohol l. Aether.
35	78	12	u.	st. Alkargen l. Alkarsin.
—	—	8	u.	st. $2\ (C_{14}\ H_{44}\ O + PbO)$ l. $2\ (C_{14}\ H_{40}\ O_2 + PbO)$
—	347	7	o.	st. Wasser l. Kali.
36	52	4	o.	st. 11,83 l. 12,03.
—	58	11	o.	st. 9,79 l. 9,74.
—	95	1	u.	st. 8,023 l. 8,237.
37	58	13	o.	st. bläulichgrün l. bräunlichgrün.
—	—	—	u.	st. erstarrt l. erscheint.
—	59	6	o.	st. Farben l. Farbe.
—	159	12	o.	st. 10,52 l. 10,42.
—	357	11	o.	st. 80° 24° l. 80° 21°.
38	354	12	o.	st. Rapena l. Rozena.
41	158	24	o.	st. $C_{18}\ H_{18}\ O_5$ l. $C_{18}\ H_{18}\ O_4$.
—	52	17	o.	st. 30,10 30,40 l. 30,09 30,24.
—	—	7	u.	st. 30,48 30,48 l. 30,17 30,17.
—	264	5	o.	st. C_{82} l. C_{33}.
—	312	13	u.	st. nach $+ C_4\ O_4$ l. $+ 8$ H.
43	86	5	o.	st. Schwefelblausäure l. Ueberschwefelblausäure.
44	3	2	o.	st. Chlorkalium l. Chlorcalcium.
45	86	10	u.	st. 20,37 l. 20,75.
46	63	15	u.	st. die Säure l. die Basen.
				6. 6.
47	124	5	o.	st. 66,55 l. 64,55.
—	183	5	u.	st. O_{24} l. O_{23}.
—	186	11 u. 12	o.	st. Kohlensäure l. Kohlenstoff. Wasser l. Wasserstoff
—	193	20	o.	st. 78,90 l. 79,03.
49	36	10	o.	st. Fumarsäure l. fumarsaures Kali.
—	74	3	u.	st. 52,931 l. 32,931.
—	182	1	o.	st. $C_4\ H_4\ O_3$ l. $C_4\ H_2\ O_3$.
—	222	14	u.	st. 11,10 l. 11,19.
50	393			die 0,15 in der ersten Zahlenspalte gehört nicht zu Kieselerde, sondern zu Schwefelsäure.
50	8	16	o.	st. $C_{20}\ H_{17}\ N\ O_{16}$ l. $C_{40}\ H_{17}\ N\ O_{16}$.
—	—	19	o.	st. 20 l. 40.
—	—	2	u.	$+ C_{20}$ l. $+ C_{40}$.
—	342	3	o.	st. 3 : 2 l. 2 : 3.
—	211	3	u.	st. 12,52 l. 12,58.
51	95	9	u.	st. 0,5246 l. 0,8246.
—	—	3	u.	st. 35,632 l. 35,362.
	108	9	o.	st. Lerchen-, Schwamm-, Lerchenschwamm.
—	135	9	u.	st. $\ddot{R}_2\ \dot{S}_3$ l. $R_2\ \dddot{S}_4$
—	287	7	o.	st. $H_{12}\ N_{24}$ l. $H_{24}\ N_{12}$.

Band.	Seite.	Zeile von	
51	287	11	o. st. Gummi l. Humin.
—	295	12	o. st. 66,33 l. 63,33.
—	364	4	u. st. Kohlensäure l. Kohlenstoff.
—	440	4	o. st. 243 l. 234.
52	47	8	o. st. 2 „ Schwefelwasserstoff l. 4 „ Schwefelwasserstoff.
—	79	17	o. st. zähen Experimente l. zähen Excremente.
—	111	7	u. st. guereina l. quercina.
—	123	4	u. st. Drüsen l. Drusen.
53	10	15	u. nach C_{16} H_7 NO_3 l. + 4 HO.
—	29	15	o. st. N + 5 Cl + 4 O l. N + 6 Cl + 4 O.
—	57	2	o. st. Cyansäure l. Cyanursäure
—	159	4	o. in der Figur st. ∞ p. l. 0 P.
—	194	15	u. st. Ad H_4 l. Ad H_2.
—	—	14	u. st. Ad H_4 l. Ad H_2.
—	197	18	u. st. Ad H_4 l. Ad H_2.
—	209	10	o. nach Verbindungen l. mit Salzsäure.
—	389	8 u. 7	u. st. 2,63 2,53
—	—	—	u. st. 19,05 l. 20,05.
—	405	13	o. st. 20,29 l. 20,19.
—	406	12	u. st. 27,28 l. 27,18.
—	408	16	o. hiernach siedet d. Capronäther b. 162° / 166° } welche Angabe ist d. richtige?
54	19	5	st. Aether l. Wasser.
—	43	8	o. st. HO + aq. l. HO + 4 aq.
—	82	16	o. st. 0,525 l. 0,513.
—	—	9	u. st. 24,52 l. 25,52.
—	—	7	u. st. Salpetersäure l. Salzsäure.
—	106	6	u. st. durchsichtig l. dünnflüssig.
—	107	13	o. st. 11,108 l. 11,208.
—	189	10	u. st. C_6 N_2 HO_3 l. C_3 N_3 HO_2.
—	222	8	o. st. 2,57 l. 0,37.
—	—	13	o. st. 4,19 l. 0,31.
—	250	16	o. st. 100,30 l. 100,33.
—	263	12	o. st. der Sublimat l. die Lecanorsäure.
—	—	13	o. st. er l. sie.
—	—	14	u. st. Sublimat l. Lecanorsäure.
—	268	13	o. st. Aeq. l. Atom.
—	273	5	o. st. 33,68 l. 33,05.
—	275	8	o. st. kaltem l. heißem.
—	280	10	u. st. dritten l. zweiten.
55	20	18	u. st. 28,8 l. 28,5.
—	—	16	u. st. 22,7 l. 22,58.
—	91	5	u. st. Alkohol l. Aether.
—	137	12	u. st. leicht l. nicht.
—	260	3	u. st. Alloxantin l. Parabansäure.
—	—	2	u. st. Alloxantin l. Parabansäure.
—	271	2	u. st. 45,30 l. 45,20.
—	282	6	u. st. 2 ZnO l. 3 ZnO.
56	25	14	u. st. 41,49 l. 41,39.
—	31	9	u. st. 2 (NH_3 SO_3 HO) l. 2 (NH_4 SO_3).
—	85	4	o. st. Hytilur l. Mytilur.

Sachregister

über

Band LIII, LIV, LV und LVI

oder

Jahrgang 1845 der Annalen.

A.

Acorus Calamus, Aschenanalyse von Rüling LVI 122.
Adipinsäure, Darstellung derselben, von Malaguti LVI 306.
Aether, Einwirkung des Chlors auf denselben, v. Malaguti LVI 268.
— über Ausdehnung desselben, von Pierre LVI 143.
Aetherverbindungen, Einwirkung des Chlors auf dieselben, von Malaguti LVI 268.
Aethyloxyd, alloxansaures, Nichtexistenz desselben, v. Schlieper LV 295.
— ameisensaures, Ausdehnung desselben, von Pierre LVI 147.
— anisinsaur., v. Cahours LVI 310.
— capronsaures, Anal. von Fehling LIII 407.
— caprylsaures, Anal. von Fehling LIII 403.
— cyansaures, Unters. von Liebig und Wöhler LIV 370.
— lecanorsaures, Untersuchung von Schunck LIV 265.
— schwefligsaures, von Ebelmen und Bouquet LVI 301.
Agaricus detonsus, Gasabsonderung dess., v. H. Hoffmann LIII 242.
— muscarius, Gasabsonderung dess., Unters. v. Hoffmann LIII 247.
— nitens, Gasabsonderung desselb., Unters. v. Hoffmann LIII 244.
— puniceus, Gasabsonderung desselb., Unters. v. Hoffmann LIII 243.
— spectabilis, Gasabsonderung dess., Unters. v. Hoffmann LIII 247.
— virgineus, Gasabsonderung dess., Unters. v. Hoffmann LIII 247.
Agrostemma Githago, Aschenanalyse v. Rüling LVI 122.
Alaunerde, Doppelverbindung derselben, mit Phosphorsäure und Lithon, von Rammelsberg LVI 213.
Alkali, ätzendes, Bestimmung der Quantität desselben in käuflicher Soda, von Barreswil LVI 360.
Alkohol, über Ausdehnung desselben, von Pierre LVI 142.
— absoluter, üb. Verbrennungswärme desselb., von Gnasti LVI 187.
Allitursäure, Unters. von Schlieper LVI 21.
Alloxan, Darstellung desselben, von Schlieper LV 251.
Alloxansäure, Darstellung derselben, von Schlieper LV 263.
— Salze derselb., Anal. v. Schlieper LV 265.
— Zersetzungsproducte derselben, von Schlieper LVI 1.
Alloxantin, Zersetzungsprod. desselb., Unters. von Schlieper LVI 20.
Aluminium, Beiträge zur Kenntnifs desselb., von Wöhler LIII 422.
Amabrophenese (Bromanilin), Unters von A. W. Hofmann LIII 42.
Amabrophenise (Dibromanilin) Unters. von A. W. Hofmann
Amabrophenose (Tribromanilin, Untersuchung v. W. Hofmann LIII 50.
Amachlobrophenose (Chlorodibromanilin), Untersuchung von A. W. Hofmann LIII 38.
Amachlophenese (einfach Chloranilin), Untersuch. von A. W. Hofmann LIII 14.
Amachlophenise (Dichloranilin) Unters. von A. W. Hofmann LIII 33.

Digitized by Google

Amnchlophenose (Trichloranilin), Untersuchung v. W. Hofmann LIII 35.
Amblygonit, Untersuch. von Rammelsberg LVI 210.
Ammoniak, Einwirkung desselb. auf Platinchlorür. Untersuchung von Peyrone LV 205.
— Gehalt der Atmosphäre an demselben, von Gräger LVI 208.
— über Verdichtung desselben, von Faraday LVI 158.
— alloxansaures, neutrales, Anal. von Schlieper LV 269.
— bezoarsaures, Untersuchung von Merklein und Wöhler LV 137.
— saures dilitursaures, Anal. von Schlieper LVI 25.
— und Gallussäure, Untersuch. von Büchner LIII 194.
— und Gerbsäure, Untersuch. von Büchner LIII 365.
— harnsaures saures, Unters. von Bensch LIV 197.
— hippursaures, Untersuchung von Schwarz LIV 37.
— hydurilsaures, Anal. v. Schlieper LVI 15.
— sulfamidinsaures, von Frémy LVI 347.
— sulfammonsaures, von Frémy LVI 343.
— drei- und sechsfach wolframsaures, von Marguerite LVI 234.
— zweifach-wolframsaures mit zweifach-wolframsaurem Kali, von Marguerite LVI 234.
Angelica officinalis, Säuren in derselben, Unters. von Meyer und Zenner LV 317.
Angelicasäurehydrat, Untersuch. von Meyer und Zenner LV 317.
Anilin, Einwirkung des Chlors auf dasselbe, Untersuch. von A. W. Hofmann LIII 8.
— neue Bildungsweise desselb., von Muspratt und A. W. Hofmann LIII 221.
Anisinsäure und ihre Zersetzungsproducte, von Cahours LVI 307.
Anisylwasserstoff, von Cahours LVI 307.
Anthemis arvensis, Aschenanalyse von Rüling LVI 122.
Antimon, über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf dasselbe, von Schrötter, Dumas, Donny und Mareska LVI 160.
Antimonchlorür-Chlorammonium, von Poggiale LVI 243.
Antimonchlorür-Chlorbarium, von Poggiale LVI 244.
Antimonchlorür-Chlorkalium, von Poggiale LVI 243.
Antimonchlorür-Chlornatrium, von Poggiale LVI 244.
Antimonflecken, Unterscheidung derselben von Arsenikflecken, von Lassaigne LVI 363.
Antimonoxyd u. Gallussäure, Unters. von Büchner LIII 352.
— weinsaures mit weinsaurem Uranoxyd, von Peligot LVI 232.
Arsen, Atomgewicht desselben, von Pelouze LVI 205.
— neue Schwefel, Arsen u. Sauerstoff enthaltende Säuren, Unters. v. Bouquet u. Cloez LVI 216.
Arsenikflecken, Unterscheidung derselben von Antimonflecken, von Lassaigne LVI 363.
Arsenwasserstoff, über Verdichtung desselb., von Faraday LVI 159.
Artemisia absinthium, über die Säuren in demselben, v. Luck LIV 112.
Asaron, zur Kenntniſs desselben und einiger davon beobachteten Krystallisationsphänomene, von C. Schmidt LIII 156.
Atmosphäre, Ammoniakgehalt derselben, von Gräger LVI 208.
Aurum muriaticum natronatum, über dasselbe, v. Hopfer de l'Orme LIII 427.
Ausdehnung von Flüssigkeiten über dieselbe, v. Pierre LVI 139.

B.

Baldriansäure in der Angelica officinalis, Unters. von Meyer und Zenner LV 317.
— in der Rinde von Viburnum Opulus, Untersuch. von Moro LV 330.
Barium, Atomgewicht desselb., von Pelouze LVI 204.
Baryt, alloxansaurer, basischer, v. Schlieper LV 274.
— neutraler, Anal. von Schlieper LV 272.
— saurer, Anal. von Schlieper LV 273.

Digitized by Google

Baryt, bezoarsaurer, Untersuch. von Merklein u. Wöhler LV 137.
— caprylsaurer, Anal von Fehling LIII 402
— und Gallussäure, Untersuch. von Büchner LIII 197.
— u. Gerbs., v. Buchner LIII 366.
— harnsaurer, Unters. v. Bensch LIV 204.
— hippursaurer, Untersuchung von Schwarz LIV 39.
Barythydrat, Wassergehalt desselb., von Filhol LVI 222.
Baryt, sulfamylschwefelsaurer, von Gerathewohl LVI 304.
— sulfazotinsaurer, mit sulfazotinsaurem Kali, v. Frémy LVI 332.
— wasserfreier, Einwirkung desselb auf Chloranilin, Untersuch. von A. W. Hofmann LIII 31.
Base, organische, künstliche Bildung einer solchen, v. Fownes LIV 52.
Basen, organische, Erzeugung solcher, welche Chlor und Brom enthalten, Untersuch von A. W. Hofmann LIII 1.
Baumwolle, über die Art, in welcher diese sich mit Farbstoffen verbindet, von W. Crum LV 226.
Bebeerin, über die Constitution desselben, Untersuch. von Douglas, Maclagan u. Th. Tilley LV 105.
Benzoësäure, über die Einwirk. von Chlor auf dieselbe, Unters. von Stenhouse LV 1.
— Untersuch. über Styrol und seine Zersetzungsproducte von Blyth und Hofmann LIII 392.
Benzol, eine sichere Reaction auf dass., v. A. W. Hofmann LV 200.
Bernsteinöl, Beitrag zur Kenntnifs der Zusammensetzung desselben, von Döpping LIV 239
Bernsteinöl (Oleum Succini rect.), Einwirk. der concentrirten Schwefelsäure auf dasselbe, Untersuch. von Döpping LIV 248.
Bezoarsäure, Unters. über dieselbe, v. Merklein u Wöhler LV 129.
Bichlorosalicin, Unters. von Piria LVI 55.
Bier, Asche desselben, von Mitscherlich LVI 356.
— üb. d. Stickstoffgeh. d. bairischen Biers, von Liebig LIV 373.
Bittererde, über ein neues anormales Salz derselben mit Phosphorsäure, von Gregory LIV 97.
Bittermandelöl, eine neue organische Basis aus demselben, Untersuch. von Fownes LIV 363.
— über einen aus rohem Oel durch die Einwirkung von Kali entstehenden Körper, v. W. Gregory LIV 372.
Blauspath, Untersuchung von Rammelsberg LVI 210.
Bleichkalk, über die Einwirk. dess. auf Blei- und Kupfersalze, Unters. von W. Crum LV 213.
Bleiglätte, über die Eigenschaft der geschmolzenen, Sauerstoff zu absorbiren, v. Leblanc LVI 235.
Bleioxyd, alloxansaures basisches, LV 289.
— neutrales, Anal. v. dems. LV 293.
— saures, Anal. v. demselb. LV 290.
— $^{3}/_{2}$, Anal. von demselb. LV 291.
— angelicasaures, Anal. v. Meyer und Zenner LV 325.
— bezoarsaures, Untersuchung von Merklein u. Wöhler LV 138.
— und Gallussäure, Untersuch. von Büchner LIII 349.
— und Gerbsäure, Untersuch. von Büchner LIII 368.
— und Harnsäure, Unters. v. Bensch LIV 206.
— hippursaures, Untersuchung von Schwarz LIV 48.
— sulfamylschwefelsaures, v. Gerathewohl LVI 304.
— sulfazotinsaures, mit sulfazotins. Kali, von Frémy LVI 331.
Bleisalze, über die Einwirkung von Bleichkalk auf dieselben, von W. Crum LV 213.
Blutextractivstoffe der Säugethiere, Beiträge zur Kenntnifs derselben LVI 95.
Bogbutter, Notiz über dieselbe, von Luck LIV 125.
Boletus luteus, Gasabsonder. desselb., Unters. v. H. Hoffmann LIII 245.
Brom, quantitative Bestimmung desselben in Mineralwässern, von Heine LVI 362.
— Einführung dess. in die Zusammensetzung organischer Basen, v. A. W. Hofmann LIII 1.

Brom, Einwirk. dess. auf Chloranilin, Unters. von demselb. LIII 30.
— Einwirk. desselb. auf Styrol, von Blyth und Hofmann LIII 306.
Bromanilin, Unters. v. A. W. Hofmann LIII 42.
— chlorwasserstoffsaures, Untersuch. von demselben LIII 44.
— oxalsaures, Anal. von demselben LIII 43.
Bromanilinplatinchlorid, Anal. von demselben LIII 47.
Bromanisyl, von Cahours LVI 308.
Bromisatin, Einwirk. des schmelzend. Kalihydrates auf dasselbe, Unters. von A. W. Hofmann LIII 40.
Bromohelicin, Unters. von Piria LVI 75.
Bromstyrol, Unters. von Blyth und Hofmann LIII 306.
Bromwasserstoffäther, über Ausdehn. desselben, von Pierre LVI 144.
Bromwasserstoffsäure, üb. Verdicht. derselben, v. Faraday LVI 154.
Burton Ale, Gehalt desselben an Alkohol und Malzextract, Anal. von Will LVI 126.

C.

Cantharellus cibarius, Gasabsond. des., Unters. v. H. Hoffmann LIII 245.
Capronsäure im Cocosnufsöl, Unters. von Fehling LIII 406.
Caprylsäure im Cocosnufsöl, Unters. von Fehling LIII 400.
Centaurea Cyanus, Aschenanalyse von Ruling LVI 122.
Cerasus avium, Analyse der Asche von Holz und Rinde, v. Engelmann LIV 342.
Cerfossil, über ein neues (Parisit), von Bunsen LIII 147.
Cetrarin, Notiz über die Natur desselben, von Wöhler LIV 143.
Chelidonium majus, Aschenanalyse von Rüling LVI 122.
Chinasäure, Reagenz auf dieselbe, von Stenhouse LIV 100.
Chinolin, vorläufige Notiz über die Identität desselben mit Leucol, v. Liebig LIII 427.
Chlor, Einführung desselben in die Zusammensetzung organischer Basen, Untersuch. von A. W. Hofmann LIII 1.
Chlor, Einwirkung desselben auf Aether und Aetherverbindungen, von Malaguti LVI 268.
— Einwirk. desselb. a. Anilin, Unters. von A. W. Hofmann LIII 8.
— Einwirk desselb. auf Chloranilin, Unters. v. A. W. Hofmann LIII 29.
— Einwirkung der Sauerstoffverbindungen desselben auf Chloranilin Unters. v. A. W. Hofmann LIII 28.
— Einwirkung desselben auf Cyanquecksilber im Sonnenlicht, von Bonis LVI 267.
— Einwirkung desselb. auf Styrol. v. Blyth und Hofmann LIII 309.
— über die Einwirkung desselben auf Zimmtsäure und Benzoesäure, Unters. von Stenhouse LV 1.
Chloral, Bildung desselb., direct aus Stärke, von Städler LV 369.
Chloranilin, einfach, Untersuch. von A. W. Hofmann LIII 14.
— Einwirk. des Broms auf dasselbe, Unters. v. A. W. Hofmann LIII 30.
— — der Chlors auf dasselbe, v. demselben LIII 29.
— — der Sauerstoffverbind. des Chlors auf das., v. dems. LIII 28.
— — des Kaliums auf dasselbe, von demselben LIII 33.
— — des wasserfreien Kalks und Baryts a. dass., v. dems. LIII 31.
— — der Salpetersäure auf dasselbe, von demselben LIII 30.
— chlorwasserstoffsaures, von demselben LIII 25.
— saures oxalsaures, von demselben LIII 22.
— phosphors., v. demselb. LIII 24.
Chloranilinplatinchlorid, v. demselb. LIII 26.
Chloranilin, Quecksilberdoppelsalze desselben, von demselben LIII 27.
— salpetersaures, von demselben, LIII 24.
— schwefelsaures, von demselben, LIII 20.
— Zersetzungsproducte desselben, v. demselben LIII 27.
Chlorbernsteinäther, von Malaguti LVI 290.
Chlorblei-essigsaures Bleioxyd, von Poggiale LVI 245.
Chlorblei-Jodblei, von Poggiale LVI 244.

Chlorelaylunterschwefelsäure, Unters. von Kolbe LIV 168.
Chlorformylunterschwefelsäure, von demselben LIV 164.
— — wasserhaltige, von demselben LIV 166.
Chlorgold-Chlornatrium, über dass., v. Hopfer de l'Orme LIII 427.
Chlorohelicin, Untersuchung von Piria LVI 72.
Chlorindatmit, über die wahre Zusammensetzung desselben, Unters. von A. W. Hofmann LIII 57.
Chlorisatin, Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf dasselbe, von demselben LIII 12.
Chlorkohlenoxalsäure, Untersuchung von Kolbe LIV 181.
Chlorkohlensäureäther, von Malaguti LVI 279.
Chlorkohlenunterschwefelsäure, Untersuchung v. Kolbe LIV 157.
Chlorlithium, Untersuch. von Rammelsberg LVI 221.
Chlornatrium, Verbindung mit Harnstoff, von Werther LVI 265.
— Chlormagnesium, v. Poggiale LVI 244.
Chlorodibromanilin, Untersuchung v. A. W. Hofmann LIII 38.
Chlorosalicin, Untersuch. von Piria LVI 52.
Chlorosaligenin, Untersuchung von Piria LVI 60.
Chloroxaläther, von Malaguti LVI 283.
Chloroxyd, über Verdichtung desselben, von Faraday LVI 157.
Chlorstickstoff, v. Bineau LVI 209.
Chlorstyrol, Untersuch. von Blyth und Hofmann LIII 309.
Chlorwismuth, Unters. von Arppe LVI 240.
Chlorwismuthammonium, Untersuch. von demselben LVI 241.
Chlorwismuthkalium, Untersuch. von demselben LVI 241.
Chlorwismuthnatrium, Untersuch. v. demselben LVI 241.
Chrom, Atomgewicht dess., v. Berlin LVI 207.
Chromoxyd und Gallussäure, Untersuchung von Büchner LIII 356.
Chromsäure, Einw. dess. auf Styrol, v. Blyth u. Hofmann LIII 306.
Chromsäure, vortheilhafte Darstellung u. eigenthümliches Verhalten ders. gegen Schwefelsäure, Untersuch. von Bolley LVI 113.
Cichorium endivia, Gasabsond. dess., Unters. v. H. Hoffmann LIII 250.
Citrus medica, Anal. der Asche der Samenkörner, v. Souchay LIV 348.
Cochenille, Notiz über den Farbstoff derselben, von Arppe LV 101.
Cocosnufsöl, vorläufige Notiz über die Fettsäure desselben, von Fehling LIII 134.
— Cocosnufsöl, über die Säuren desselben, Unters. von Fehling LIII 399.
Conium maculatum, Anal. der Asche von Whrigtson LIV 360.
Cyan, über Verdichtung desselben, von Faraday LVI 158.
Cyanquecksilber, Einwirkung des Chlors auf dasselbe im Sonnenlichte, von Bouis LVI 267.

D.

Dämpfe, über Spannkraft derselben, von Holtzmann LVI 161.
Dampfdichte, über die zusammenges. Körper, v. Cahours LVI 175.
Datura Stramonium, Saame, Anal. d. Asche, v. Souchay LIV 348.
Dibromanilin, Untersuch. von A. W. Hofmann LIII 47.
— salzsaures, Untersuch. von demselben LIII 50.
Dibromisatin (Bibromisatin, Bromisatinese), Einwirk. des schmelzend. Kalihydrats auf dasselbe, Unters. von demselben LIII 47.
Dichloranilin, Untersuch. von demselben LIII 33.
Dichte, über die einiger Gase, von Regnault LVI 136.
Digitalis purpurea, Anal. der Asche, von Whrigtson LIV 360.
Difluan, Entdeckung und Analyse von Schlieper LVI 5.
Dilitursäure, Untersuch. von demselben LVI 24.
Dolerit, Anal. dess., von Whrigtson LIV 356.
Dynamik, chemische, Beiträge zu der des Platins von Dobereiner LIII 145.

E.

Eis, über specifisches Gewicht desselben v. Brunner LVI 134.
— über die specifische Wärme desselben, von Dessains LVI 151.
Eisenoxyd und Gallussäure, Unters. von Büchner LIII 355.
— hippursaures, Untersuchung von Schwarz LIV 44.
Endosmose, über dieselbe, v. Matteuci und Cima LVI 129.
Essig, einfache Prüfungsweise des Essigs auf einen Gehalt an freier Schwefels., v. Böttger LIV 252.
Essigsäure in der Augelica officinalis, Untersuch. von Meyer und Zenner LV 317.
— in der Rinde v. Viburnum Opulus, Unters. v. Moro LV 330.
Eudialyt, neue Erden in demselben, von Svanberg LVI 223.
Euphorbia Peplus. Gasabsond. desselb., Unters. v. H. Hofmann LIII 249.

F.

Fagus sylvatica, Saamen, Anal. der Asche, von Souchay LIV 348.
Farbstoffe, über die Art, in welcher Baumwolle sich mit diesen verbindet, von W. Crum LV 220.
Farbstoff, Notiz über den der Cochenille, von Arppe LV 101.
Fettbildung im Thierorganismus, über dieselben, von Liebig LIV 376.
Fettsäure des Cocosnufsöls, vorläufige Notiz über dieselbe, von Fehling LIII 134.
Filix mas, über einige Bestandtheile der Wurzel desselben, von Luck LIV 119.
Fische, Wirk. des Schwefelwasserst. auf dieselb., v. Blanchet LIV 109.
Flechten, chemisch-physiologische Untersuchungen über dieselben, v. Schnedermann und Knop LV 144.
— über die anorganischen Bestandtheile in denselben, von R. D. Thomson LIII 252.
Fluorborsäure, über Verdichtung derselben, von Faraday LVI 155.
Fluorkieselsäure, über Verdichtung derselben, v Faraday LVI 154.
Fucus digitatus, Anal. der Asche, von Gödechens LIV 351.
Fucus nodosus, Anal. der Asche von Gödechens LIV 351.
— serratus, Anal. der Asche, von demselben LIV 351.
— vesiculosus, Anal. der Asche, v. demselben LIV 351.
Furus vesiculosus, Anal. der Asche, von James LIV 352.

G.

Gallenfarbstoff, über die Zusammensetzung und Eigenschaften desselb., Unters. von Scheerer LIII 377.
Gallussäure, Unters. über dieselbe, v. Phil. Büchner jun., LIII 176
Gasabsonderung der Pflanzen, über eine solche, von H. Hoffmann LIII 242.
Gase, über die Dichte einiger, von Regnault LVI 136.
— über Verdichtung einiger derselben, von Natterer LIV 254.
Gasentwickelungen in Süfswasserquellen, in der Umgegend von Göttingen, Unters. v. Schwendler LV 363.
Gas, ölbildendes, üb. Verbrennungswärme dess., v. Grassi LVI 187.
— ölbildendes, über Verdichtung desselben, von Faraday LVI 154.
Gaspipette, Beschreibung derselben, von Ettling LIII 141.
Gerbsäure, Unters. v. Büchn. LIII 357.
— Wirkung des Kalis auf dieselbe, unt. Luftzutritt, Untersuchung von demselben LIII 369.
— Untersuchung über dasselbe, von Phil. Büchner jun., LIII 175.
Gerbstoff, Verhalten von Stärke zu dems., v. Kalinowsky LVI 305.
Gerste, Anal. der Asche, mitgetheilt von Erdmann LIV 355.
— gemalzte, über ein bei der schottischen Whiskyfabrication aus derselben entstehendes Oel, v. Glassford LIV 104.
Gewicht, über das specifische des Eises, v. Brunner LVI 134.
Glaukomelansäure, Untersuchung v. Meerklein u. Wöhler LV 138.
Gold, Atomgewicht desselben, von Berzelius LVI 205.
Goldchlorid, Verhalten desselben zu unterschwefligsaurem Natron, von Fordos u. Gelis LVI 252.

H.

Haifischzähne, fossile, Anal. v. Quadrat LV 360.
Halb-Opal, Anal. desselben, von Whrigtson LIV 358.
Haloiddoppelsalze, Untersuchung von Poggiale LVI 243.
Harn, einiger Pflanzenfresser, Untersuchung v. Bibra LIII 98.
Harnsäure, über einige Salze derselben, Unters. v. Bensch LIV 189.
Harnstoff, salpetersaurer, über die Zusammensetzung desselben, von Fehling LV 249.
— quantitative Bestimmung desselb., von Ragsky LVI 29.
— Verbindung desselben mit Salzen, v. Werther LVI 262.
— über ein neues Zersetzungsprod. dess., von Liebig und Wöhler LIV 371.
Hefe, Asche derselben, von Mitscherlich LVI 356.
Helicin, Unters. v. Piria LVI 61.
Helicoidin, Unter. v. Piria LVI 69.
Hercinit, über die Zusammensetzung desselb., v. Quadrat LV 357.
Hippursäure, Salze derselben, Unters. von Schwarz LIV 29.
Holzgeist, über Ausdehnung desselb., von Pierre LVI 143.
— über Verbrennungswärme desselb., von Guasti LVI 187.
Holzschwefelsäure, vorläufige Notiz über dies., v. Fehling LIII 134.
Hordeum distichon, Saamen, Anal. der Asche desselben, von Köchlin LIV 347.
Hydnum repandum, Gasabsonderung desselben, Untersuchung von H. Hofmann LIII 243.
Hydurilsäure, Untersuchung derselb., von Schlieper LVI 11.
Hygrometrie, über dieselbe, von Regnault LVI 163.
Hypnum tamariscinum, Gasabsonder. desselben, Untersuchung von H. Hoffmann LIII 249.
— triquetrum, Gasabsond. desselb., Unters. v. H. Hofmann LIII 248.

I.

Indigo, Metamorphosen desselben, Untersuchung von A. W. Hofmann LIII 1.
Isatin, Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf dasselbe, Unters. von A. W. Hofmann LIII 11.

J.

Jod, Wirkung dess. auf xanthogens. Kali, v. Zeise LV 304.
Jodblei-Jodnatrium, von Poggiale LVI 244.
Jodblei-Kohlensaures Bleioxyd, von Poggiale LVI 245.
Jodlithium, Unters. von Rammelsberg LVI 221.
Jodsilber-Jodammonium, von Poggiale LVI 244.
Jodstickstoff, v. Bineau LVI 209.
Jodwasserstoffsäure, über Verdichtung derselben, v. Faraday LVI 154.
Jodwasserstoffsäureäther, Ausdehn. desselben, von Pierre LVI 145.
Jodwismuth, Unters. von Arppe LVI 241.
— basisches, Unters. v. dems. LVI 241.
Jodwismuthkalium, Untersuch. von demselben LVI 241.
Jodzink-Jodkalium, von Poggiale LVI 244.

K.

Käse, über die flüchtigen Säuren in demselben, v. Iljenko und Laskowski LV 78.
Kali, alloxansaures, neutrales, Anal. von Schlieper LV 265.
— saures, Anal. v. dems. LV 267.
— allitursaures, Anal. von demselb. LVI 53.
— bezoarsaures, Unters. v. Merklein und Wöhler LV 135.
— dilitursaures neutrales, Anal. von Schlieper LVI 26.
— saures, Anal. v. dems. LVI 27.
— und Gallussäure, Untersuch von Phil. Büchner jun. LIII 187.
— und Gerbsäure, Untersuch. von Büchner LIII 361.
— harnsaures neutrales, Untersuch. von Bensch LIV 191.
— saures, Untersuch. von demselb. LIV 193.
— hippursaures neutrales, Unters. von Schwarz LIV 33.
— saures, v. demselb. LIV 35.
— Kali, kohlensaures, Doppelsalz desselben mit kohlensaurem Natron, von Marguerite LVI 220.

Kali, metasulfazilinsaures, v. Frémy LVI 338.
— metasulfazotinsaures, v. demselb. LVI 340.
— sulfamidinsaures, v. dems. LVI 345.
— sulfammonsaur., v. dems. LVI 341.
— sulfazidinsaures, v. dems. LVI 335.
— sulfazilinsaures, v. dems. LVI 337.
— sulfazinigsaures, v. dems. LVI 324.
— sulfazinsaures, v. dems. LVI 320.
— traubensaures m. traubens. Natron, Unters. v. Fresenius LIII 230.
— weinsaures mit weinsaur. Natron, Unters. v. Fresenius LIII 234.
— wismuthsaures, Untersuch. von Arppe LVI 239.
zweifach-wolframsaures mit zweifach-wolframsaurem Ammoniak, von Marguerite LVI 234.
— fünffach-wolframsaures, v. demselben LVI 234.
— xanthogensaures, Wirkung des Jods auf dasselbe, v. Zeise LV 304.
— über einen durch die Einwirkung desselben auf rohes Bittermandelöl entstehenden Körper LIV 372.
— Wirkung desselben auf Gerbsäure, unter Luftzutritt, Untersuch. von Büchner LIII 369.
Kalihydrat, Einwirkung desselb. auf Bromisatin, Untersuch. von A. W. Hofmann LIII 40.
— — auf Chlorisatin, Untersuch. von A. W. Hofmann LIII 12.
— — auf Dibromisatin (Bibromisatin Bromisatinese), Untersuch. von demselben LIII 47.
— — auf Isatin, Untersuch. von demselben LIII 11.
Kalium, Atomgewicht desselb., von Pelouze LVI 204.
— Einwirkung desselben auf Chloranilin, Untersuch. v. A. W. Hofmann LIII 33.
Kalk, alloxansaurer, neutraler, Anal von Schlieper LV 276.
— — saurer, Anal. v. dems. LV 277.
— angelicasaurer, Anal. v. Meyer und Zenner LV 325.
— bezoarsaurer, Unters. v. Meerklein und Wöhler LV 138.
— und Gallussäure, Untersuch. von Ph. Büchner LIII 201.
— harnsaurer, Unters. von Bensch LIV 203.
Kalk, hippursaurer, Untersuch. von Schwarz LIV 32.
— salpetersaurer, Verbindung mit Harnstoff, v. Werther LVI 264.
— wasserfreier, Einwirkung desselb. auf Chloranilin, Untersuch. v. A. W. Hofmann LIII 31.
Kalkerde, üb. basisch-phosphorsaure von Berzelius LIII 286
Kalkstein, Unterscheidung desselben von Dolomit auf trocknem Wege, von Zehmen LVI 359.
Knoblauchöl, Zusammenhang desselben mit Senföl, v. Wertheim LV 297.
Knochenasche, über ein neues und vortheilhaftes Verfahren, aus derselben reine Phosphorsäure darzustellen, v. Gregory, LIV 94.
Kobaltoxydul, alloxansaures, Darstel. von Schlieper LV 287.
— und Gallussäure, Untersuch. von Ph. Büchner LIII 215.
— hippursaures, Untersuchung von Schwarz LIV 44
Kohle, Einwirk. d. Schwefelsäure auf dieselbe, v. Marchand LVI 217.
— über die Verbrennungswärme derselben, von Grassi LVI 186.
— thierische, über die Präcipitation verschiedener organischer und unorganischer Stoffe durch dieselbe, von Weppen LV 241.
Kohlenchlorid, schwefligsaures, Untersuchung v. Kolbe LIV 153.
Kohlenoxyd, Bereitung desselben, v. Filhol LVI 219.
Kohlenoxydgas, über Verbrennungswärme dess., v. Grassi LVI 186
Kohlensäure, über Verdichtung derselben, v. Faraday LVI 156.
Kohlensuperchlorid, schwefligsaures, Untersuch. von Kolbe LIV 148.
Koprolithe von Macropoma Mantellii, Anal. v. Quadrat LV 360.
Krapp, Elsafs., Anal. der Asche, von Köchlin LIV 344.
— Seeland., Anal. der Asche, von May LIV 346
Krystallisationsphänomene, z. Kenntnifs einiger am Asaron beobachteter, von C. Schmidt LIII 156.
Kuhbaum, Milch desselb., v. Heintz LVI 354.
Kupfer, neue Methode der quantita-

tiven Bestimmung desselben, von Pelouze LVI 364.
Kupferoxyd, alloxansaures, basisch., Anal. v. Schlieper LV 295.
— neutrales, Anal. von demselben, LV 294.
— benzoësaures, Destillationsproducte desselb., v. Ettling LIII 77.
— — — v. Stenhouse LIII 91.
— essigsaures, Doppelsalz desselben mit Quecksilberchlorid, v. Wöhler LIII 142.
— und Harnsäure, Untersuch. von Bensch LIV 207.
— hippursaures, Untersuchung von Schwarz LIV 47.
— salicyligsaures, Destillationsproducte dess., v. Ettling LIII 77.
— schwefelsaures, Verbindung desselben mit Zucker, von Barreswil LVI 262.
Kupfersalze, über die Einwirkung von Bleichkalk auf dieselb., Untersuchung v. W. Crum LV 213.

L.

Lactamid, Unters. v. Pelouze LIII 117.
Lactid, Unters. v. demselb. LIII 116.
Lazulith, Anal. von Rammesberg LVI 210.
Lecanora Parella, über die Bestandtheile derselben. Untersuchung von Schunck LIV 261.
Lecanorsäureäther, Untersuch. von demselben LIV 265.
Leucol, vorläufige Notiz über die Identität desselben mit Chinolin, von Liebig LIII 427.
Leucotursäure, Entdeckung und Analyse, von Schlieper LVI 2.
Lithon, Doppelverbindung desselben mit Phosphorsäure und Alaunerde, von Rammelsberg LVI 213.
— Trennung desselben vom Natron, von demselben LVI 360.
— ameisensaures, v. dems. LVI 221.
— essigsaures, v. demselb. LVI 221.
— jodsaures, v. demselb. LVI 221.
— oxalsaures, v. demselb. LVI 221.
— phosphorsaures, m. phosphorsaur. Natron, v. demselben LVI 221.
— salpetersaures, v. dems. LVI 221.
— überjodsaures, v. dems. LVI 221.
— unterschwefelsaures, von dems. LVI 221.
Lycoperdon collatum, Gasabsonderung desselben, Untersuchung von H. Hofmann LIII 246.

M.

Macropoma Mantellii, Koprolithe davon, Anal. v. Quadrat LV 360.
Madia sativa, über das Oel derselb., von Luck LIV 124.
— — Saamen, Anal. der Asche, v. Souchay LIV 348.
Magnesia, alloxansaure, Anal. von Schlieper LV 278.
— und Gallussäure, Untersuch. von Phil. Büchner LIII 204.
— harnsaure, Unters. von Bensch LIV 202.
— hippursaure, Untersuchung von Schwarz LIV 43.
— phosphorsaure, Unters. v. Rammelsberg LVI 212.
— basisch-phosphorsaure Ammoniakmagnesia, über die Löslichkeitsverhältnisse derselb. und die durch dieses Salz vermittelten Methoden, Magnesia u. Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen, Untersuch. von Fresenius LV 109.
— salpetersaure, Verbindung mit Harnstoff, v. Werther LVI 264.
Magnetismus und verwandte Gegenstände, Untersuchung von Reichenbach LIII, zwei Beilagen zum Januarhefte.
Mais, Stroh, Anal. der Asche desselben, v. Hruschauer LIV 336.
Malzextract, Gehalt zweier englischen Biere an Alkohol und Malzextract, Anal. von Will LVI 126.
Mangan, empfindliches Prüfungsmittel auf dass., v. W. Crum LV 219.
Manganoxydul, alloxansaur., Darstell. von Schlieper LV 280.
— und Gallussäure, Untersuch. von Ph. Büchner LIII 211.
Manna, Untersuchung einiger Sorten des Handels, von Leuchtweifs LIII 124.
Matricaria Chamomilla, Aschenanalyse von Rüling LVI 122.
Metalle, über die Zersetzung des Wassers durch dieselben bei Gegenwart von Säuren und Salzen, von Millon LVI 193.

Metalloxyde, über die Zersetzung einiger derselb. d. Chlor, Unters. von Williamson LIV 133.
Metallspiegel, über einige Substanzen, welche das Silberoxyd reduciren, und das Silber niederschlagen, v. Stenhouse LIV 102.
Metastyrol, Untersuch. von Blyth und Hofmann LIII 311.
— Einwirk. d. Salpeters. auf dass., v. Blyth u. Hofmann LIII 316.
Methylbromür, über Ausdehn. dess., von Pierre LVI 146.
Methyljodür, über Ausdehnung dess., von Pierre LVI 147.
Methyloxyd, anisinsaures, von Cahours LVI 311.
— capronsaures, Anal. v. Fehling LIII 407.
— caprylsaures, Anal. v. demselben LIII 405.
— cyansaures, Unters. von Liebig und Wöhler LIV 370.
— essigsaures, Ausdehnung desselb., von Pierre LVI 148.
— lecanorsaures, Untersuchung von Schunck LIV 268.
— schwefelsaures, mit schwefelsaur. Uranoxyd, v. Péligot LVI 231.
Methylunterschwefelsäure, Untersuch. von Kolbe LIV 174.
Milch des Kuhbaums, von Heintz LVI 354.
Milchsäure, über dieselbe, Untersuch. von Pelouze LIII 112.
Morphin, über eine merkwürdige Veränderung desselb. d. Schwefelsäure, Unters. von Arppe LV 96.
Muskelfleisch, verändertes, aus alten peruvianischen Gräbern, Untersuch. von Bibra LVI 106.
Mutterkorn, Anal. der Asche desselb., von Engelmann LIV 350.

N.

Nahrungsmittel, Nütritionsscala derselben, v. Schlofsberger und Kemp LVI 78.
Natrium, Atomgewicht desselben, v. Pelouze LVI 203.
Natron, Trennung desselb. von Lithion, v. Rammelsberg LVI 360.
— alloxansaures, Darstellung von Schlieper LV 269.
Natron, alloxansaur., saures, Anal. v Schlieper LV 270.
— bezoarsaures, Untersuchung von Merklein u. Wöhler LV 136.
— und Gallussäure, Untersuch. von Phil. Büchner LIII 192.
— und Gerbsäure, Untersuch. von Büchner LIII 362.
— harnsaures, neutrales, Untersuch. von Bensch LIV 194.
— — saures, v. dems. LIV 196.
— hippursaures, Untersuchung von Schwarz LIV 36.
— hydurilsaures, Anal. v. Schlieper LVI 14
— kohlensaures, Doppelsalz desselb. mit kohlensaurem Kali, von Marguerite LVI 220.
— phosphorsaures, krystallisirtes, eine Bemerkung über die Zusammensetzung desselben, von Fresenius LV 109.
— phosphorsaures, m. phosphorsaur. Lithion, v. Rammelsberg LVI 221.
— pichurimtalgsaures, Unters. von Sthamer LIII 394.
— salpetersaures, Verbindung mit Harnstoff, v. Werther LVI 264.
— traubensaures, mit traubens. Kali, Unters. v. Fresenius LIII 230.
— unterschwefligsaures, Verhalten desselben zu Goldchlorid, v. Fordos und Gélis LVI 252.
— weinsaures, mit weinsaur. Kali, Unters. v. Fresenius LIII 234.
— zwei- und vierfach wolframsaur., von Marguerite LVI 234
Nickeloxyd, alloxansaures neutrales, Anal. v. Schlieper LV 284.
— und Gallussäure, Untersuch. von Ph. Büchner LIII 213.
Nickeloxydul, Untersuchung darüber, von Genth LIII 139.
— hippursaures, Untersuchung von Schwarz LIV 45.
Nitrobenzinsäure, Unters. üb. Styrol und seine Zersetzungsproducte, v. Blyth u. Hofmann LIII 304.
Nitrohydurilsäure, Untersuchung von Schlieper LVI 16.
Nitrometastyrol, Unters. von Blyth und Hofmann LII 297.
Nitrostyrol, Untersuchung über dasselbe, von Blyth u. Hofmann LIII 297

Nutritionsscala, Versuch zu einer solchen, von Schlofsberger u. Kemp LVI 78.

O.

Oel, über ein solches bei der schottischen Whiskyfabrication aus gemalzter Gerste entstehendes, von Glassford LIV 104.
Olivenbaum, über das Harz desselb., Unters. von Sobrero LIV 67.
Olivil, Untersuch. über dasselbe, v. demselben LIV 67.
— Einwirkung der concentrirten Schwefel- u. Salzsäure auf dass., Unters. von demselben LIV 80.
— Einwirk. der Wärme auf dass., Unters. v. demselben LIV 86.
Olivirutin, Unters. v. dems. LIV 80.
Orcin, Unters. v. Schunck LIV 269.
Ozon, einige Versuche über dasselbe, von Williamson LIV 127.

P.

Pale Ale, Gehalt derselben an Alkohol und Malzextract, Anal. von Will LVI 126.
Parellsäure, Unters. v. Schunck LIV 274.
Parietin, ein gelber Farbstoff, Untersuchung über denselben, von R. S. Thomson LIII 252.
Pariit, ein neues Cerfossil über denselben, von Bunsen LIII 147.
Perchloressigäther, von Malaguti, LVI 286.
Perchlorosalicin, Unters. von Piria LVI 58.
Pflanzenfresser, Unters. des Harns einiger ders., v. Bibra LIII 98.
Phosphor, Atomgewicht desselben, von Pelouze LVI 205.
— über die Einwirk. von flüssigem Chlor auf denselben.
— über die Verbind. desselben mit Wasserstoff, v. P. Thénard LV 27.
Phosphorit, üb. das Vorkom. desselb. in Estremadura, von Daubeny und Widdrington LV 116.
Phosphorsäure, über ein neues (anomales) Salz derselben mit Bittererde, v. Gregory LIV 97.
— reine, ein neues und vortheilhaftes Verfahren, dies. aus Knochenasche darzustellen, v. demselben LIV 94.
— über das Ammoniakdoppelsalz derselb. mit Magnesia, seine Löslichkeitsverhältnisse und die durch dasselbe vermittelten Methoden, Magnesia und Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen, Untersuch. von Fresenius LV 109.
— Trennung derselb. von der Thonerde, v. Rammelsberg LVI 361.
Phosphorwasserstoff, über Verdicht. desselben, v. Faraday LVI 154.
Pichurimbohnen, über die in denselb. enthaltenen fetten Bestandtheile, Unters. v. Sthamer LIII 390.
Pichurinsalz, Unters. v. dems. LIII 396.
Pichurinsalzsäure, Unters. über dieselbe, von demselben LIII 393.
Plänerkalk von Bilin, Analyse von Quadrat LV 360.
Platin. Beiträge zur chemischen Dynamik desselb., v. Döbereiner LIII 145.
Platinchlorür, Einwirkung des Ammoniaks auf dasselbe, Unters. von Peyrone LV 205.
Pleuroklas (Wagnerit) Untersuchung von Rammelsberg LVI 210.
Porcellanmasse, über Verminderung des specifisch. Gew. derselben beim Brennen v. G. Rose, LVI 198.
Pyrolivilsäure, Unters. v. Sobrero LIV 86.
Pyrus Cydonia, Anal. der Asche der Samenkörner, von Souchay LIV 348.

Q.

Quecksilberchlorid, Verbindung mit Harnstoff, v. Werther LVI 265.
— Doppelsalz desselben mit essigsaurem Kupferoxyd, von Wöhler LIII 142.
Quecksilberoxyd, alloxansaur., Anal. von Schlieper LV 288.
Quecksilberoxydulsalze und ihre Zersetzungsproducte durch Ammoniak, von Lefort LVI 245.
Quecksilberoxydul, essigsaures, von Lefort LVI 245.
— jodsaures, v. demselb. LVI 245.
— kohlensaures, v. dems. LVI 245.
— oxalsaures, v. demselb. LVI 245.
— salpetersaure Salze desselben, v. demselben LVI 247.
— salpetrigsaures, v. dems. LVI 245.

Quecksilberoxyduloxyd, phosphorsaures, von Brooks LVI 251.
— salpetersaures, v. dems. LVI 250.
Quercus robur. Anal. der Asche des Holzes, v. Denninger LIV 343.

R.

Reben, Anal. der Asche von Hruschauer LIV 332.
Rhinoceros minutus, Anal. fossiler Mahlzähne desselb., v. H. Meyer LIV 369.
Rubia tinctoria. Anal. der Asche der Wurzel v. Köchlin LIV 344.
Russula emetica, Gasabsond. desselb., von H. Hoffmann LIII 244.
Ruthenium, Unters. v. Claus LVI 257.
Rutinsäure, Untersuch. über dieselbe, von Bornträger LIII 385.

S.

Salicin, Unters. über dasselbe, von Piria LVI 35.
— Zersetzung desselben durch Synaptase, von demselben LVI 37.
— Constitution desselben, von demselben LVI 49.
— Einwirkung des Chlors auf dasselbe, von Piria LVI 52.
— Zersetzungsproducte dess. durch Salpetersäure, v. dems. LVI 63.
Saligenin. Untersuch. desselben, von demselben LVI 35.
Saliretin, Untersuch. desselben, von demselben LVI 35.
Säugethiere, Beiträge zur Kenntniss der Blutextractivstoffe derselben, von Ludwig LVI 95.
Säuren, flüchtige, über die im Käse, v. Iljenko u. Laskowski LV 78.
— organische, Unters. über die in unreifen Zwetschen (Prunus domestica) und Stachelbeeren enthaltenen, v. Chodnew LIII 283.
— Unters. einer neuen Reihe aus Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden, von Frémy LVI 315.
Salpetersäure, Einwirkung derselben auf Chloranilin, Untersuchung von A. W. Hofmann LIII 30.
— Einwirkung derselben auf Metastyrol, von Blyth und Hofmann LIII 316.
— Reinigung der käuflichen, von Barreswil LVI 219.
Salze, über Zersetzung einiger durch Chlor, Unters. von Williamson LIV 133.
— hippursaure, v. Schwarz LIV 29.
Salzsäure, concentrirte, Einwirkung derselb. auf Olivil LIV 80.
Salzsäureäther, über Ausdehn. dess., von Pierre LVI 144.
Salzsäuregas, über Verdicht. dess., von Faraday LVI 155.
Salpetersäure, Einwirkung derselben auf Styrol, von Blyth und Hofmann LIII 297.
Sapanholz, Analyse der Asche desselben, von Köchlin LIV 344.
Sauerbrunnen zu Bilin, Anal. von Redtenbacher LV 228.
Schwefel, Atomgewicht desselb. von Berzelius LVI 206.
— neue Arsen, Schwefel u. Sauerstoff enthaltende Säure, Untersuch. von Bouquet und Cloez LVI 216.
— zwei neue Sauerstoffsäuren desselben, von Plessy LVI 214.
Schwefelblausäure, über die Constitution derselben, Untersuch. von Liebig LIII 330.
Schwefelcyanäthyl, v. Löwig LVI 301
Schwefelcyanammonium, über die Zersetzung desselben, Untersuch. von Liebig LIII 330
Schwefelkohlenstoff, über Ausdehn. desselben, v. Pierre LVI 143.
Schwefelsäure, Verbindungen derselb. mit Stärkmehl, Untersuchung von Fehling LV 13.
— Einwirkung derselb. auf Kohle, von Marchand LVI 217.
— concentrirte, Einwirkung derselb. auf Olivil LIV 80.
— — — auf Bernsteinöl (Oleum succini rect.), Untersuchung von Döpping LIV 248.
— Schwefelsäure, rauchende, Einwirkung derselben auf Styrol, v. Blyth u. Hofmann LIII 306.
— über eine merkwürdige Veränderung des Morphins durch dies., Untersuch. von Arppe LV 96.
Schwefelwasser, Anal. der Weilbach., von Amsler LV 246.
Schwefelwasserstoff, über Verdicht. desselb., v. Faraday LVI 156.
— Wirkung desselb. auf die Fische, von Blanchet LIV 109.

Schweflige Säure, Nachweis. kleiner Mengen, von Heintz LVI 358.
— — über Verdichtung derselben, von Faraday LVI 155.
Secale cornutum, Anal. der Asche dess., v. Engelmann LIV 350.
Sedimente, über die harnsauren, Untersuchung von Heintz LV 45.
Senfkörner, schwarze, Analyse der Asche, von James LIV 347.
— weiße, Analyse der Asche, von demselben LIV 347.
Senföl, Zusammenhang desselben mit Knoblauchöl, von Wertheim LV 297.
Siedepuncte, über die einiger isomeren Verbindungen, Unters. von Kopp LV 166.
Siedepunktsregelmäfsigkeiten, Unters. über dieselb., von dems. LV 166.
Silberoxyd, angelicasaures, Anal. v. Meyer u. Zenner LV 323.
— dilitursaures, Anal. v. Schlieper LVI 28.
— harnsaures, Unters. von Bensch LIV 208.
— hippursaures, Untersuchung von Schwarz LIV 50.
— hydurilsaures, Anal. v. Schlieper LVI 13.
— pichurimsalzsaures, Unters. von Sthamer LIII 395.
— salpetersaures, Verbind. desselb. mit Harnstoff, v. Werther LVI 263.
— sulfamyl-schwefelsaures, v. Gerathewohl LVI 305.
— über einige Substanzen, welche dasselbe reduciren und als Metallspiegel niederschlagen, v. Stenhouse LIV 102.
Silicate, Anal. eines künstlichen, von L. v. Moro LV 354.
Silicium, Atomgewicht desselben, v. Pelouze LVI 204.
— über Atomgewicht desselben, v. P. Einbrodt LV 332.
Sphen (Titanit), Anal. v. H. Rose LIII 418.
Stärke, Bildung von Chloral direct aus derselb., v. Städler LV 369.
— Verh. von Gerbstoff zu derselb., von Kalinowsky LVI 305.
Stärkmehl, über die Verbindung. der Schwefelsäure mit demselben, Untersuch. von Fehling LV 13.
Stickstoff, Atomgewicht desselben, v. Pelouze LVI 204.
— über den Gehalt des baierischen Biers an demselben, von Liebig LIV 373.
Stickstoffoxydul, über Verdicht. desselben, v. Faraday LVI 157.
Strontian und Gallussäure, Unters. von Ph. Büchner LIII 200.
— harnsaurer, Unters. v. Bensch LIV 205.
— hippursaurer, Untersuchung von Schwarz LIV 141.
Strontianhydrat, Wassergehalt dess., von Filhol LVI 222.
Strontium, Atomgewicht desselben, von Pelouze LVI 204.
Styrol, über dasselbe und einige seiner Zersetzungsproducte, Unters. v. Blyth u. Hofmann LIII 289.
— Einwirkung des Broms auf dass., von denselben LIII 306.
— — des Chlors auf dasselbe, v. denselben LIII 309.
— — der Chromsäure auf dass., von denselben LIII 306.
— — der Salpetersäure auf dass., von denselben LIII 297.
— — der rauchenden Schwefelsäure auf dass., v. dens. LIII 306.
— — Wärme auf dasselbe, von denselben LIII 311.
Süfswasserquellen, über Gasentwickelungen in denselben, in der Umgegend von Götting..n LV 363.
Sulfamylschwefelsäure, von Gerathewohl LVI 303.
Sumpfgas, über Verbrennungswärme desselben, von Grassi LVI 187.
Synaptase, Zersetzung des Salicins durch dieselbe LVI 37.

T.

Tannomelansäure, Untersuchung von Büchner LIII 374.
Tannoxylsäure, Untersuch. von demselben LIII 371.
Terpentinöl, üb. Verbrennungswärme desselben, von Grassi LVI 187.
Thermometer, über Verschiebung des Nullpunktes an denselben, von Person LVI 138.
Thiere, wirbellose, zur vergleichenden Physiologie derselben, Unters. von C. Schmidt LIV 284.

Thierorganismus, über Fettbildung in demselben, v. Liebig LIV 376.
Thonerde, Trennung derselben von Phosphorsäure, von Rammelsberg LVI 361.
— und Gallussäure. Untersuch. von Büchner LIII 353.
— phosphorsaure, Untersuchung von Rammelsberg LVI 213.
Tilia europaea, Aschenanalyse des Holzes und der Rinde derselben, von L. Hofmann LVI 125.
Titanit (Sphen), Anal. v H. Rose LIII 418.
Titansäure, über dieselbe, Untersuch. von demselben LIII 267.
Toluidin, eine neue organische Basis, Untersuch. v. Muspratt u. Hofmann LIV 1.
— Darstellung desselben, Unters. v. denselb. LIV 9.
— chlorwasserstoffsaures, Unters. v. denselben LIV 21.
— saures, oxalsaures, Untersuch. von denselben LIV 20.
Toluidinplatinchlorid, Untersuch. von denselben LIV 22.
Toluidin, schwefelsaures, Anal. von denselben LIV 19.
Toluol, Darstellung desselben, von denselben LIV 9.
Traubensäure, Doppelsalz derselben mit Kali und Natron, von Fresenius LIII 230.
Tribromanilin, Untersuchung von A. W. Hofmann LIII 50.
Trichloranilin, Untersuch von demselben LIII 35.

U.

Ulmus campestris, Anal. der Asche v. Holz u. Rinde, v. Whrightson LIV 341.
Uranoxyd, Reinigung desselben von Nickel, Kobalt und Zink, von Wöhler LVI 127.
— schwefelsaures, mit schwefelsaur. Methyloxyd, v. Peligot LVI 231.
— weinsaures, von dems. LVI 231.
— weinsaures mit weinsaurem Antimonoxyd, v. demselb. LVI 232.
— Verbindungen desselben, v. demselben LVI 230.
Urethan, neue Bildungsweise desselben, v. Cahours LVI 266.
Urtica urens. Gasabsond. desselb., Unters. v. H. Hoffmann LIII 249.

V.

Verdampfungswärme, über dieselbe, von Person LVI 177.
Viburnum Opulus, Untersuch. der in der Rinde enthaltenen flüchtigen Säuren, von Moro LV 330.
Vivianit, Unters. von Rammelsberg LVI 211.

W.

Waffe, celtische, chem. Anal. einer solchen, von Fresenius LIII 136.
Wagnerit (Pleuroklas), Unters. von Rammelsberg LVI 210.
Wasser, über Ausdehnung desselb., von Pierre LVI 141.
Wasser, über die Zersetzung desselb. durch Metalle bei Gegenwart von Säuren und Salzen, von Millon LVI 193.
Wasserdampf, über Dichte desselben, von Regnault LVI 164.
— über die Spannkraft desselben, von demselben LVI 163.
Wasserstoff, über die Verbindungen desselben mit Phosphor, von P. Thénard LV 27.
Wasserstoffgas, üb. d. Verbrennungswärme dess., v. Grassi LVI 186.
Wärme, Einwirkung derselben auf Olivil, Unters. v Sobrero LIV 86.
— — — auf Styrol, v. Blyth und Hofmann LIII 311.
— über Entwickel. ders. bei chem. Processen, von Hess, Andrews und Grassi LVI 180.
— specifische, über die des Eises, von Desains LVI 151.
— über die thierische, von Liebig LIII 63.
Wärmeleitung fester Körper, von Langberg LVI 190.
Weinsteinsäure, Doppelsalz derselben mit Kali und Natron, von Fresenius LIII 234.
Weizen, Anal. der Asche, mitgetheilt von Erdmann LIV 355.
Wermuthöl. Untersuchung von Leblanc LVI 357.
Whisky, über ein bei der Fabrication aus gemalzter Gerste entstehendes Oel, von Glassford LIV 104.

Wismuth, Verbindungen desselben, von Arppe LVI 237.
Wismuthoxydhydrat, Untersuch. von demselben LVI 237.
Wismuthsäurehydrat, Untersuch von demselben LVI 238.
Wismuthsuperoxyd, Untersuch. von demselben LVI 238.
Wismuthsuperoxydhydrat, Untersuch. von demselben LVI 238.
Wolframsäure, Bestimmung derselb., von Marguerite LVI 358.
— saure, Verbindungen derselben mit Alkalien, von demselben LVI 233.

Z.

Zimmtsäure, über die Einwirkung von Chlor auf dieselbe, Unters. von Stenhouse LV 1.
Zinnchlorid, neue Verbindungen desselben, von Lewy LVI 242.
— Chlorammonium, Untersuch. von demselben LVI 242.
— Chlorbarium, Untersuchung von demselben LVI 242.
— Chlorkalium, Untersuchung von demselben LVI 242.
Zinnchlorid-Chlormagnesium, Unters. von demselben LVI 242.
— Chlornatrium, Unters. von demselben LVI 242.
— Chlorstrontium, Untersuch. von demselben LVI 242.
Zinnchlorür - Chlorammonium, von Poggiale LVI 241.
— Chlorbarium, v. Poggiale LVI 244.
— Chlorkalium, von demselben LVI 244.
— Chlorstrontium, von demselben LVI 244.
Zinnoxydul und Gallussäure, Unters. von Ph. Büchner LIII 219.
Zinkoxyd, alloxansaures, basisches, Anal. v. Schlieper LV 281.
— — saures, Anal. von demselben LV 283.
— und Gallussäure, Untersuch. von Ph. Büchner LVI 217.
Zirkon, neue Erden in demselben, von Svanberg LVI 223.
Zucker, Verbindung desselben mit schwefelsaurem Kupferoxyd, von Barreswil LVI 262.

Autorenregister.

A.

Amsler, Anal. des Schwefelwassers zu Weilbach LV 246.

Arppe, Notiz über den Farbstoff der Cochenille LV 101.

— über eine merkwürd. Veränder. des Morphins durch Schwefelsäure LV 96.

— Verbind. des Wismuths LVI 237.

B.

Barreswil, Bestimmung der Quantität von ätzendem Alkali in käuflicher Soda LVI 360.

— Reinigung der käuflichen Salpetersäure LVI 219.

— Verbindung v. Zucker mit schwefelsaurem Kupferoxyd LVI 262.

Bensch, über einige Salze der Harnsäure LIV 189.

Berlin, Atomgewicht des Chroms LVI 207.

Berzelius, Atomgewicht des Goldes und des Schwefels LVI 205 u. 206.

— über basisch phosphorsaure Kalkerde LIII 286.

v. Bibra, Untersuch. des Harns einig. Pflanzenfresser LIII 98.

— Untersuchung über verändertes Muskelfleisch aus alten peruvianischen Gräbern LVI 106.

Bineau, Jod- und Chlorstickstoff LVI 209.

Blanchet, Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Fische LIV 109.

Blyth und A. W. Hofmann, über das Styrol und einige seiner Zersetzungsproducte LIII 289.

Böttger, einfache Prüfungsweise des Essigs auf einen Gehalt an freier Schwefelsäure LIV 252.

Bolley, üb. eine vortheilhafte Darstellung der Chromsäure und ein eigenthümliches Verhalten derselben gegen Schwefelsäure LVI 113.

Bornträger, uber die Rutinsäure LIII 385.

Bouis, Einwirkung der Chlors auf Cyanquecksilber im Sonnenlicht LVI 267.

Bouquet und Cloez, neue Arsen, Schwefel und Sauerstoff enthaltende Säure LVI 216.

Bouquet u. Ebelmen, schwefligsaures Aethyloxyd LVI 301.

Brooks, Th., Doppelsalze v. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd LVI 250.

— Quecksilberoxyduloxyd, schwefelsaures LVI 251.

Brunner, über das specifische Gewicht des Eises LVI 134.

Büchner, Ph. jun., über Gallussäure, Gerbsäure, Verhalten dies. Säuren zu Basen, Darstellung, Eigenschaften und Constitution ihrer wichtigsten Salze LIII 175 u. 349.

Bunsen, über den Parisit, ein neues Cerfossil LIII 147.

C.

Cahours, Anisinsäure und Zersetzungsproducte LVI 307.

— neue Bildungsweise des Urethans LVI 266.

— über Dampfdichte zusammengesetzter Körper LVI 175.

Chodnew, Unters. der organischen Säuren in unreifen Zwetschen (Prunus domestica) und Stachelbeeren.

Cima und Matteucci, über Endosmose LVI 129.

Claus, Ruthenium, ein neues Metall LVI 257.

Cloez u. Bouquet, neue Arsen, Schwefel und Sauerstoff enthaltende Säure LVI 216.

Crum, W., über die Einwirkung v. Bleichkalk auf Blei- u. Kupfersalze LV 213.

— empfindliches Prüfungsmittel auf Mangan LV 219.

Crum, W., über die Art, in welcher sich Baumwolle mit Farbstoffen verbindet LV 220.

D.

Daubeny u. Widdrington, über das Vorkommen von Phosphorit in Estremadura LV 116.

Denninger, Anal. der Asche des Holzes von Quercus robur LIV 343.

Desains, über die specifische Wärme des Eises LVI 151.

Döbereiner, Beiträge zur chemischen Dynamik des Platins LIII 145.

Döpping, Beitrag zur Kenntnifs der Zusammensetzung des Bernsteinöls (Oleum Succini rect.) LIV 239.

E.

Ebelmen u. Bouquet, schwefligsaures Aethyloxyd LVI 301.

Einbrodt, über Atomgewicht des Siliciums LV 332.

Engelmann, Anal. der Asche von Holz und Rinde des Cerasus avium LIV 342.

— Anal. der Asche des Mutterkorns LIV 350.

Erdmann, üb. Pflanzenasch. LIV 353.

Ettling, Beschreibung einer Gaspipette LIII 141.

— über die Destillationsproducte des salicyligsauren und benzoësauren Kupferoxyds LIII 77.

F.

Faraday, über das Flüssig- und Festwerden luftförmiger Körper LVI 152.

Fehling, vorläufige Notiz über die Holzschwefelsäure u. d. flüchtige Fettsäure des Cocosnufsöls LIII 134.

— über die Säuren des Cocosnufsöls LIII 399.

— über die Verbindungen des Stärkmehls mit Schwefelsäure LV 13.

— über die Zusammens. des salpetersauren Harnstoffs LV 249.

Filhol, über den Wassergehalt des Baryt- u. Strontianhydrats LVI 222.

— Bereitung d. Kohlenoxyds LVI 219.

Fremy, Untersuch. über eine neue Reihe Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff u. Stickstoffhaltiger Säuren LVI 315.

Fresenius, chem. Analyse einer celtischen Waffe LIII 136.

Fresenius, über die Doppelsalze von Weinsäure und Traubensäure mit Kali und Natron, nebst einigen Anfragen über die Kennzeichen der ein- u. mehrbasisch. Säuren LIII 229.

— über die Löslichkeitsverhältnisse d. basisch-phosphorsauren Ammoniakmagnesia und die durch dieses Salz vermittelten Methoden, Magnesia u. Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen, nebst einer Bemerk. üb. d. Zusammensetz. d. krystallis. phosphorsauren Natrons LV 109.

Fordos u. Gélis, Verhalten von Goldchlorid zu unterschwefligsaur. Natron LVI 252.

Fownes, über eine neue organische Basis aus Bittermandelöl LIV 363.

— künstliche Bildung einer organischen Base LIV 52.

G.

Gélis u. Fordos, Verhalten von Goldchlorid zu unterschwefligsaur. Natron LVI 252.

Genth, über Nickeloxydul LIII 139.

Gerathewohl, Sulfamylschwefelsäure LVI 303.

Glassford, über ein bei der schottischen Whiskyfabrication aus gemalzter Gerste entstehendes Oel LIV 104.

Gödechens, Analyse der Asche einiger Fucusarten LIV 350.

Gräger, Ammoniakgehalt der Atmosphäre LVI 208.

Grassi, thermochemische Untersuchungen LVI 185.

Gregory, über einen aus rohem Bittermandelöl durch die Einwirk. v. Kali entstehenden Körper LIV 372.

— über ein neues und vortheilhaftes Verfahren, reine Phosphorsäure aus Knochenasche darzustellen LIV 94.

— über ein neues (mumales) Salz aus Phosphorsäure und Bittererde LIV 97.

H.

Heine, quantitative Bestimmung des Broms in Mineralwassern LVI 362.

Heintz, über die harnsauren Sedimente LV 45.

— Milch des Kuhbaums LVI 354.

— Nachweisung kleiner Mengen schwefliger Säure LVI 358.

Hoffmann, L., Aschenanalyse des Holzes und der Rinde von Tilia europaea LVI 125.
Hoffmann, H., über eine Gasabsonderung der Pflanzen LIII 242.
Hofmann, A. W., sichere Reaction auf Benzol LV 200.
— über das Toluidin, eine neue organische Basis LIV 1.
— Metamorphosen des Indigos LIII 1.
— u. Blyth, üb. d. Styrol u. einige seiner Zersetzungsprod. LIII 289.
— u. Muspratt, über neue Bildungsweisen des Anilins LIII 221.
Holtzmann, über Spannkraft der Dämpfe LVI 161.
Hopfer de l'Orme, über Aurum muriaticum natronatum LIII 427.
Hruschauer, über die unorganischen Bestandtheile einiger Vegetabilien d. unter. Steiermark LIV 331.

I.

Iljenko u. Laskowski, über die flüchtigen Säuren im Käse LV 78.

J.

James, Analyse der Asche von Fucus vesiculosus LIV 352.
— Analyse der Asche von weifsem und schwarzem Senf LIV 347.

K.

Kalinowsky, Verhalten von Gerbstoff zu Stärke LVI 305.
Kemp u. Schlossberger, Nutritionsscala LVI 78.
Knop u. Schnedermann, chemisch-physiologische Untersuch. über die Flechten LV 144.
Köchlin, Anal. der Samen von Hordeum distichon LIV 347.
— Anal. der Asche von Elsäfser Krappwurzeln LIV 344.
— Anal. der Asche des Sapanholzes LIV 344.
Kolbe, Beiträge zur Kenntnifs der gepaarten Verbindungen LIV 145.
Kopp, über die Siedepunkte einiger isomeren Verbindungen und über Siedepunktsregelmäfsigkeiten überhaupt LV 166.

L.

Langberg, über Wärmeleitung fester Körper LVI 190.
Laskowski u. Iljenko, über die flüchtigen Säuren im Käse LV 78.
Lassaigne, Unterscheidung der Arsenikflecken von Antimonflecken auf Porcellan LVI 363.
Leblanc, über die Eigenschaft der geschmolzenen Bleiglätte, Sauerstoff zu absorbiren LVI 235.
— Untersuch. üb. Wermuthöl LVI 357.
Lefort, Quecksilberoxydulsalze und ihre Zersetzungsproducte durch Ammoniak LVI 245.
Leuchtweifs, Untersuch. einiger Mannasorten d. Handels LIII 124.
Lowy, neue Verbindungen des Zinnchlorids LVI 242.
Liebig, über Fettbildung im Thierorganismus LIV 376.
— vorläufige Notiz des Leucols mit Chinolin LIII 427.
— über die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums u. d. Constitution der Schwefelblausäure LIII 330.
— über den Stickstoffgehalt des baierischen Biers LIV 373.
— über die thierische Wärme LIII 63.
— u. Wöhler, cyansaures Aethyl- und Methyloxyd LIV 370.
— — über ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs LIV 371.
Löwig, Schwefelcyanäthyl LVI 301.
Luck, über die Säure d. Wermuths (Artemisia absinthium) LIV 112.
— über einige Bestandtheile der Rad. Filicis LIV 119.
— über Bogbutter LIV 125.
— über das Oel von Madia sativa LIV 124.
Ludwig, Beiträge zur Kenntnifs der Blutextractivstoffe der Säugethiere LVI 95.

M.

Maclagan u. Tilley, üb. die Constitution des Bebeerins LV 105.
Malaguti, Darstellung der Adipinsäure LVI 306.
— Einwirk. des Chlors auf Aether und Aetherverbindungen LVI 268.
Marchand, über die Einwirk. der Schwefelsäure auf Kohle LVI 217.
Marguerite, Doppelsalz v. kohlens. Natron u. kohlens. Kali LVI 220.
— saure Verbindungen der Wolframsäure mit Alkalien LVI 233.
— Bestimmung der Wolframsäure LVI 358.

Matteucci u. Cima, über Endosmose LVI 129.
May, Analyse der Asche von seeländischem Krapp LIV 36.
Merklein u. Wöhler, über Benzoersäure LV 129.
Meyer, H., Anal. fossiler Mahlzähne des Rhinoceros minutus LIV 369.
— u. Zenner, über die Säuren in der Angelica officinalis LV 317.
Millon, über Zersetzung d. Wassers durch Metalle, bei Gegenwart von Säuren und Salzen LVI 193.
Mitscherlich, Asche der Hefe und des Biers LVI 356.
Moro, Leopold von, Analyse eines künstlichen Silicats LV 354.
— Untersuchung der flüchtig. Säuren in der Rinde von Viburnum Opulus LV 330.
Muspratt u. A. W. Hofmann, über neue Bildungsweisen des Anilins LIII 221.
— — über das Toluidin, eine neue organische Basis LIV 1.

N.

Natterer, über Verdichtung einiger Gase LIV 254.

P.

Péligot, Verbindungen des Uranoxyds LVI 230.
Pelouze, über Atomgewichte einfacher Körper LVI 202.
— über Milchsäure LIII 112.
— neue Methode der quantitativen Bestimmung des Kupfers LVI 364.
Person, über Verdampfungswärme LVI 177.
— über Verschiebung des Nullpunkts an Thermometern LVI 138.
Peyrone, über die Einwirk. von Ammon. auf Platinchlorür LV 205.
Pierre, Ausdehnung von Flüssigkeiten LVI 139.
Piria, Untersuchungen über das Salicin LVI 35
Plessy, zwei neue Sauerstoffsäuren des Schwefels LVI 214.
Poggiale, neue Haloiddoppelsalze LVI 243.

Q.

Quadrat, über die Zusammensetz. des Horcinits LV 357.
Quadrat, über die Koprolithen von Macropoma Mantelii LV 360.
— über fossile Haifischzähne LV 360.
— üb. d. Pläuerkalk v. Bilin LV 360.

R.

Ragsky, quantitative Bestimmung des Harnstoffs LVI 29.
Rammelsberg, Untersuch. einiger Lithionsalze LVI 220.
— Trennung des Natrons vom Lithion LVI 360.
— Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde LVI 361.
— Untersuch. einig. phosphorsauren Salze (des Wagnerits [Pleuroklas], Amblygonits, Vivianits, Lazuliths, Blauspaths) LVI 210.
Redtenbacher, Anal. des Biliner Sauerbrunnens LV 228.
— Bericht über eine Arbeit v. Rochleder und Wertheim über die Alcaloïde LIV 254.
Regnault, üb. Hygrometrie LVI 163.
— üb. die Dichte einig. Gase LVI 136.
— — der Wasserdämpfe LVI 164.
— üb. Spannkraft d. Wasserdämpfe LVI 163.
Reichenbach, Untersuchung über Magnetismus und verwandte Gegenstände LIII 2 Beil. z. Januarhefte.
Rose, G., über die Verminder. des specif. Gewichts d. Porcellanmasse beim Brennen LVI 198.
— H., über die Titansäure LIII 267 und 411.
Rüling, Anal. von Pflanzenaschen LVI 122.

S.

Scheerer, über die Zusammensetz. und Eigenschaften des Gallenfarbstoffs LIII 377.
Schlieper, Alloxan, Alloxansäure und Zersetzungsproducte der Harnsäure LV 251, LVI 1.
Schlofsberger u. Kemp, Nutritionscala LVI 78.
Schmidt, Carl, zur Kenntnifs des Asarons u. einig. daran beobachteten Krystallisationsphänomene LIII 156.
— zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere LIV 284.
Schnedermann u. Knop, chem.-physiologische Untersuchung über die Flechten LV 144.

Schunck, über die Bestandtheile der Lecanora Parella LIV 257.
Schwarz, über hippursaure Salze LIV 29.
Schwendler, über Gasentwickel. in Süfswasserquellen in der Umgegend von Göttingen LV 363.
Sobrero, über das Harz des Olivenbaums und über das Olivil LIV 67.
Souchay, Analyse der Asche der Saamen v. Fagus sylvatica, Madia sativa, Datura Stramonium, Pyrus Cydonia u. Citrus medica LIV 348.
Städler, Bildung v. Chloral, direct aus Stärke LV 369.
Stenhouse, über die Einwirkung von Chlor auf Zimmt- und Benzoesäure LV 1.
— über die Destillationsproducte des benzoesauren Kupferoxyds LIII 91.
— Reagenz auf Chinasäure LIV 100.
— über einige Substanzen, welche das Silberoxyd reduciren und als Metallspiegel niederschlag. LIV 102.
Sthamer, über die in den Pichurimbohnen enthaltenen fetten Bestandtheile LIII 390.
Svanberg, u. Erden in d. Eudialyt und den Zirkonen LVI 233.
T.
Thenard, P., über die Verbindungen des Phosphors m. Wasserstoff LV 27.
Thomson, R. D., über die Veränderungen, welche vegetabilische Nahrung und Fett während der Verdauung erleiden LIV 209.
— über Parietin, einen gelben Farbstoff und über die anorganischen Bestandtheile d. Flechten LIII 252.
— über die Production von Ackerboden und Dünger durch die niederen Pflanzenclassen LIV 224.
Tilley u. Maclagan, üb. d. Constitution des Bebeerins LV 105.
W.
Weppen, über die Präcipitation verschiedener organischer und unorganischer Stoffe durch thierische Kohle LV 241.
Wertheim, über den Zusammenh. zwischen Senföl und Knoblauchöl LV 297.
Wertiner, Verbind. des Harnstoffs mit Salzen LVI 262.
Wrightson, Anal. der Asche des Holzes und der Rinde von Ulmus campestris LIV 341.
— Analyse der Asche von Conium maculatum und Digitalis purpurea LIV 360.
Widdrington u. Daubeny, über das Vorkommen von Phosphorit in Estremadura LV 116.
Will, Untersuchung über den Gehalt zweier englischer Biere an Alkohol und Malzextract LVI 126.
Williamson, üb. Zersetzung einig. Metalloxyde u. Salze durch Chlor LIV 133.
— einige Vers. üb. Ozon LIV 127.
Wöhler, Beiträge zur Kenntnifs des Aluminiums LIII 422.
— Notiz über die Natur d. Cetrarins LIV 143.
— Doppelsalz von Quecksilberchlorid mit essigs. Kupferoxyd LIII 142.
— Reinig. d. Uranoxyds v. Nickel, Kobalt und Zink LVI 127.
— u. Liebig, cyansaures Aethyl- und Methyloxyd LIV 370.
— — über ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs LIV 371.
— u. Merklein, über Bezoarsäure LV 129.
Z.
Zehmen, Unterscheidung des Kalksteins von Dolomit auf trocknem Wege LVI 359.
Zeise, über Einwirkung des Jods auf xanthogensaures Kali LV 304.
Zenner u. H. Meyer, über die Säuren in der Angelica officinalis LV 317.

Digitized by Google

Digitized by Google

NX 002 457 924

Digitized by Google

Digitized by Google